الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الحاج لخضر - باتنة

كلية العلوم - قسم علوم المادة /كيمياء

مــــذكـــرة
مقدمة لنيل شهادة الماجستير

شعبة : كيمياء المياه : البيئة وتحلية المياه

من إعـــداد:

بن سماعين الشريف

د راسة وتطبيق التقنيات الكهروكيميائية في معالجة تلوث المياه

نوقشت بتاريخ : 28 فيفري 2013

<u>لجنة المناقشة:</u>

البروفيسور الطاهر بن دايخه	جامعة باتنـــــة	رئيسا
البروفيسور كمال الدين بوهيدل	جامعة باتنـــــة	مقررا
البروفيسور مصعب بن الشيخ الحسين	جامعة قسنطينة	عضوا
البروفيسور بوعلام سعيداني	جامعة بجـــاية	عضوا

2013/ 2012

تشكرات

هذا العمل أنجز على مستوى **مخبر كيمياء المياه والبيئة –جامعة باتنـة–** تحت إشراف وتوجيه **البروفيسـور كمـال الـدين بوهيـدل** الـذي أتوجه لـه بـأسمى عبارات الشكر والإمتنان لإشرافه على توجيهي خلال أبحاثي، كما أني استفدت طوال هذا العمل من تشجيعه ونصائحه الدقيقة التي توجت بإخراج هذه الدراسة على هذا الشكل.

أقدم شكري **للبروفيسور الطاهر بن دايخه** لاهتمامه بهذا العمل وأتشرف برئاسته للجنة المناقشة.

يشـرفني اهتمـام أعضـاء لجنـة المناقشـة بهـذا العمـل، وأتقـدم بالشـكر للأعضاء:

- **البروفيسور سعيداني بوعلام.**
- **البروفيسور مصعب بن الشيخ الحسين.**

في النهاية أشكر كل من ساعدني من قريب أو من بعيد في إنجاز هذا العمل، خاصة **الأستاذة عولمي كافية** لمساعدتها وتشجيعها لي خلال كل فترات البحث على مستوى مخبر المياه والبيئة.

ملخـــــــص

الكبريتيد ملوث منتشر في البيئة نتيجة عدة أنشطة صناعية, خاصة صناعة الدباغة.

معالجة هذا الملوث تتم في الغالب بالطرق الكيميائية و البيولوجية, لكن هذه الطرق في بعض الحالات لا تؤدي الدور المطلوب لذا اتجهت الأبحاث إلى طرق أخرى مثل الطرق الكهروكيميائية التي هي محور عملنا التجريبي.

في القسم الأول من العمل التجريبي قمنا بدراسة كهروأكسدة الكبريتيد على قطب البلاتين باستخدام الطرق الكهروكيميائية التالية :

- الفولطامتري الدورية (جهاز AUTOLAB30 / METROHM).
- الفولطامتري الخطية.
- الكرونوأمبيرومتري.

أما في القسم الثاني من العمل التجريبي فقد قمنا بدراسة كهروترسيب الكبريتيد باستعمال قطبي الزنك والحديد.

نتائج البحث هي:

- حدوث أكسدة الكبريتيد على قطب البلاتين بمردود جيد, كما تتأثر هذه العملية بالعوامل التجريبية (الكمون المطبق, درجةالحرارة ,تركيز الكبريتيد الابتدائي, الرج, مدة التحليل الكهربائي).
- حدوث ترسيب الكبريتيد باستعمال قطبي الزنك والحديد لكن النتائج كانت أفضل مع قطب الحديد.

الكلمات المفتاحية : الكبريتيد, الكهروأكسدة, الكهروترسيب.

Résumé

La pollution par les sulfures est très fréquente aussi bien dans l'industrie (tanneries , papier , …) , les milieux aquatiques naturels en anaérobiose que dans les eaux usées domestiques. Le traitement de ces polluants est généralement basé sur les méthodes chimiques et biologiques . Ces méthodes sont parfois inefficaces (cinétiques lentes , non sélectives) ou couteuses . Les méthodes électrochimiques , objet du présent travail, constituent une nouvelle tendance de la recherche dans la littérature scientifique récente .

Dans la première partie de ce document on a étudié l'électrooxydation de $S^{=}$ sur une électrode de Pt à travers les techniques suivantes :

- La voltamétrie cyclique sur un potentiostat AUTOLAB30 / METROHM.
- La voltamétrie linéaire.
- La chronoampérométrie .

Dans la deuxième partie on a étudié l'électro-précipitation de $S^{=}$ sur des électrodes de Zn et Fe.
Les principaux résultats de cette recherche sont :

- $S^{=}$ est oxydé sur l'électrode de Pt avec d'excellents rendements . La réaction est influencée par le potentiel imposé , la concentration initiale , la température , l'agitation et la durée .
- $S^{=}$ précipite sur les anodes de Zn et Fe avec de meilleurs rendements avec Fe .

Mots clés : Sulfure**,** électrooxydation, l'électro-précipitation

Abstract

Pollution by sulfide compounds is frequently found in many industries (tanneries , paper , mines …) but also in anaerobic natural waters or domestic waste waters . The treatment of these pollutants is generally based on chemical or biological methods which are, sometimes , inefficient (slow kinetics , nonselective ,…) or expensive . The electrochemical methods , topic of this thesis , constitute a new research trend in the recent scientific literature .

The first part of this document deals with the electrooxidation of $S^{=}$ on a Pt electrode through the following techniques :

- The cyclic voltammetry with an AUTOLAB30 / METROHM apparatus.
- The linear voltammetry .
- The chronamperometry .

In the second part we have studied the electro-precipitation of $S^{=}$ on zinc and iron electrodes with the following main results :

- $S^{=}$ is oxidized on Pt electrode with excellent efficiencies . This reaction is influenced by these studied parameters : potential , concentration , temperature , convection and duration .
- $S^{=}$ is precipitated as Zn and Fe anodes with Fe higher efficiencies.

Key word: sulfide, electrooxidation, electro-precipitation.

فهــــرس

فهـــرس

الفصل III: الجانب التطبيقي

كهروأكسدة الكبريتيد على البلاتين وكهروترسيبه بالإنحلال الأنودي لمعدن

مقــــــــــدمة

منذ قدوم العصر الصناعي و البيئة تتعرض لانتشار المواد الكيميائية الصناعية، على حد السواء العضوية أو الغير عضوية ، بناءا على ذلك تراكمت هذه المواد الكيميائية في مختلف النظم الايكولوجية سواء الأرضية أو المائية أو الجوية .

نسب هذه المواد الملوثة عندما تصل الى حدود معينة تشكل خطر على الكائنات الحية خاصة الإنسان.

لمواجهة خطر هذه الملوثات أستعمل في معالجتها الطرق الكيميائية و البيولوجية ، لكن هذه الطرق لا تؤدي الدور المطلوب في العديد من الحالات ، لذا اتجهت الأبحاث لاستعمال الكهرباء لمعالجة الملوثات نظرا للاعتبارات التالية :

- ملائمتها للبيئة (تكنولوجيا نظيفة)
- سهولة التحكم في التجهيزات
- امكانية معالجة الكثير من الملوثات

الطرق الكهرو كيميائية أثبتت في الكثير من الحالات أنها حلول ناجعة للعديد من مشاكل التلوث .

عملنا يصب في هذا الاطار ، حيث قمنا بدراسة كهرو كيميائية للملوث المعروف S^{2-} (الكبريتيد) وفق الطريقتين :

- الكهروأكسدة على قطب البلاتين
- الكهروترسيب باستعمال قطبي الزنك والحديد.

الفصل الأول للدراسة خصص للبيئة و الكهرو كيمياء ، حيث نعرض من خلاله استعمال الكهرو كيمياء في معالجة الملوثات .

أما الفصل الثاني فقد خصص لدراسة الكبريتيد(S^{2-}) حيث نتعرض فيه الى النقاط التالية :

- كيمياء و كهرو كيمياء الكبريتيد.
- مصادر التلوث بالكبريتيد.
- أخطار الكبريتيد.
- معالجة الكبريتيد.

وفي الأخير خصصنا الفصل الثالث للجانب التطبيقي المتمثل في :

a) كهروأكسدة الكبريتيد على قطب البلاتين: حيث تمت الدراسة التجريبية عن طريق :

- الفولطا متري الدورية *(voltamétrie cyclique)* باستخدام جهاز*(autolab 30)*.
- الفولطامتري الخطية *(voltamétrie linéaire)*.
- الكرونوأمبيرومتري *(chronoampérométrie)* .
- التحليل الكيفي والكمي لمحلول الكبريتيد قبل وبعد الأكسدة.

من خلال تحليل النتائج المحصل عليها يمكن الاجابة على التساؤلات التالية:

- هل يحد ث تفاعل أكسدة الكبريتيد على قطب البلاتين وبأي نسبة ؟
- كيفية ميكانيزم الأكسدة وماهي نواتج الأكسدة.
- هل العوامل التجريبية (الكمون , درجة الحرارة , الرج....الخ) تؤثرفي مردود الأكسدة؟

b) كهروترسيب الكبريتيد باستعمال قطب الزنك والحديد : نقوم بدراسة تغيرات التيار بدلالة الكمون وفق الفولطامتري الخطية باستعمـــال جهـــاز(autolab 30).

تحليل المنحنيات يمكن أن يجيب على التساؤلات التالية:

- مامدى سهولة الانحلال الأنودي للقطب الى أيونات تقوم بترسيب الكبريتيد؟
- أي المعدنين له انحلال أنودي أكبر الزنك أم الحديد؟

الفصـــــــل I

الكهركيمياء ومعالجة الملوثات

I.1- تمهيد

لاعتبارات بيئية, أي نفاية صناعية يجب معالجتها قبل رميها, بغرض خفض تركيز الملوثات إلى حد أدنى من القيم التي تشكل خطرا على البيئة, وهذا بمعالجتها بطرق مختلفة.

استعمال الطرق الكهروكيميائة في معالجة ملوثات البيئة حظي بالعديد من الدراسات العلمية في السنوات الأخيرة, وهذا نظرا لمزاياها التالية [I.1] :

- المحافظة على البيئة (تكنولوجيا نظيفة), حيث يستعمل متفاعل نظيف و هو الإلكترون, لذا إضافة مواد كيميائية في هذه التقنية يعتبر ضئيل أو معدوم.
- بساطة المعدات و سهولة التشغيل.
- إمكانية معالجة العديد من الملوثات .
- معالجة كميات مختلفة من النفايات السائلة تصل إلى مليون لتر.
- عند حدوث مشكلة عملية يمكن بسهولة انهاء التفاعل خلال ثوان وذلك بقطع التيار الكهربائي ثم إعادة التشغيل بسرعة بعد انتهاء المشكل.
- دراسة المتغيرات الكهربائية خلال العملية الكهروكيميائية (I , U) يسهل عملية الحصول على المعطيات والمعلومات التي تمكن من التحكم الآلي في هذه التقنية.

I.2- الطرق الكهروكيميائية المستعملة في معالجة المياه و نزع التلوث

I.2.1- التخثير الكهربائي (électrocoagulation)

عملية التخثير الكهربي تعتمد على مبدأ الأقطاب القابلة للانحلال, حيث بتطبيق تيار أو كمون كهربائي بين قطبين (في الغالب من الألمنيوم أو الحديد) مغموسين في المحلول المعالج, يحدث الانحلال الأنودي للقطب فتنتج أيونات معدنية تتفاعل مع أيونات الهيدروكسيد مشكلة هيدرومعقدات التي تلعب دور مخثر و تؤدي الى تشكيل رواسب ثم لبادات يسهل نزعها بالطرق الفيزيائية الكلاسيكية (الترشيح, الطفو, التصفيق).

في حالة قطب الألمنيوم التفاعلات الحادثة هي:

❖ عند الأنود

- أكسدة المعدن



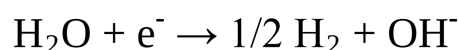
$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$$

- تشكل الهيدروجين


$$2Al + 3OH^- \rightarrow Al_2O_3 + 3/2\ H_2 + 3\ e^-$$

❖ عند الكاتود

- ارجاع الماء


$$H_2O + e^- \rightarrow 1/2\ H_2 + OH^-$$

الكاتيونـات المعدنيـة للألمنيـوم تشـكل معقـدات مـع أيونـات الهيدروكسـييد , الصـنف الغالـب مرتبط بـ pH الوسط.

الملاحظ وجود العديد من المعقدات الآنيونية و الكاتيونية, نستطيع أن نميز منها:

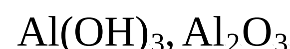
المعقدات الأحادية مثل :


$$Al(OH)^{2+}, Al(OH)_2^{\ +}, Al(OH)^-_4$$

المعقدات المتعددة مثل:


$$Al_2(OH)_2^{\ 4+}, Al_2(OH)_5^{\ +}, Al_6(OH)_{15}^{\ 3+}, Al_{13}(OH)_{34}^{\ 5+}$$

كما توجد الأصناف شحيحة الذوبان مثل:


$$Al(OH)_3, Al_2O_3$$

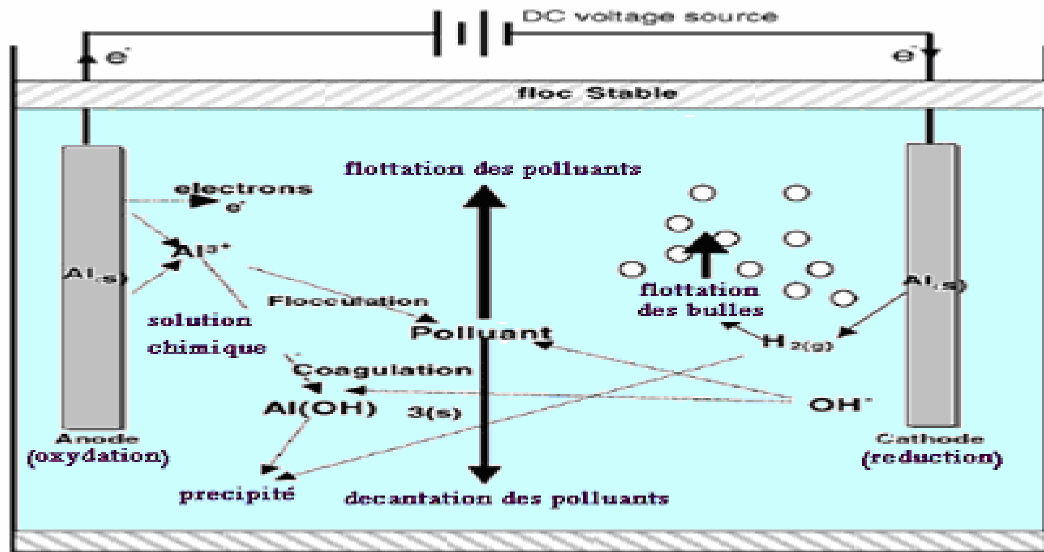
الشكل(1.I) يوضح مبدأ عملية التخثير الكهربي باستعمال قطب الألمنيوم.

يمكن استعمال أقطاب أخرى كأقطـاب منحلـة, لكن يبقـى الحديد و الألمنيوم الأكثـر استعمالا نظرا لانخفاض التكلفة و قيمة التكافؤ المرتفعة لهذه الأيونات.

التخثيـر الكهربـي أثبـت نتـائج جيـدة فـي معالجـة التلـوث, حيـث تصـل نسـبة معالجـة الميـاه الصناعية الى حوالي 70% - 80 % و يفضل استعمال هذه التقنية بدل التخثير الكيميائي

نظرا للاعتبارات التالية:

- قلة التكلفة .
- تكنولوجيا نظيفة حيث لا ينتج عنهـا مـواد ضـارة للبيئـة عكس التخثيـر الكيميـائي الـذي يعتمد على اضافة مواد كيميائية قد تشكل خطورة على البيئة.



الشكل 1.II: مخطط مبدأ عملية التخثير الكهروكيميائي باستعمال قطب الألمنيوم [I.2].

I.2.2- الطفو الكهربي (électro flottation)

الطفو (flottation) هو ظاهرة صعود الجسيمات الصلبة العالقة الموجودة في السائل الى سطحه تحت تأثير [I.3] :

- كثافة الجسيمات بحيث تكون أقل من كثافة السائل.
- ضخ غاز تحت الضغط.
- الطفو الكهربي الذي يعتمد على انتاج فقاعات غازي الأكسجين و الهيدروجين عن طريق التحليل الكهربائي للماء باستعمال أقطاب غير منحلة. هذه الفقاعات تعلق بالجسيمات و تأخذها معها الى سطح السائل أين نستطيع ازالتها بسهولة عن طريق الكشط (raclage).

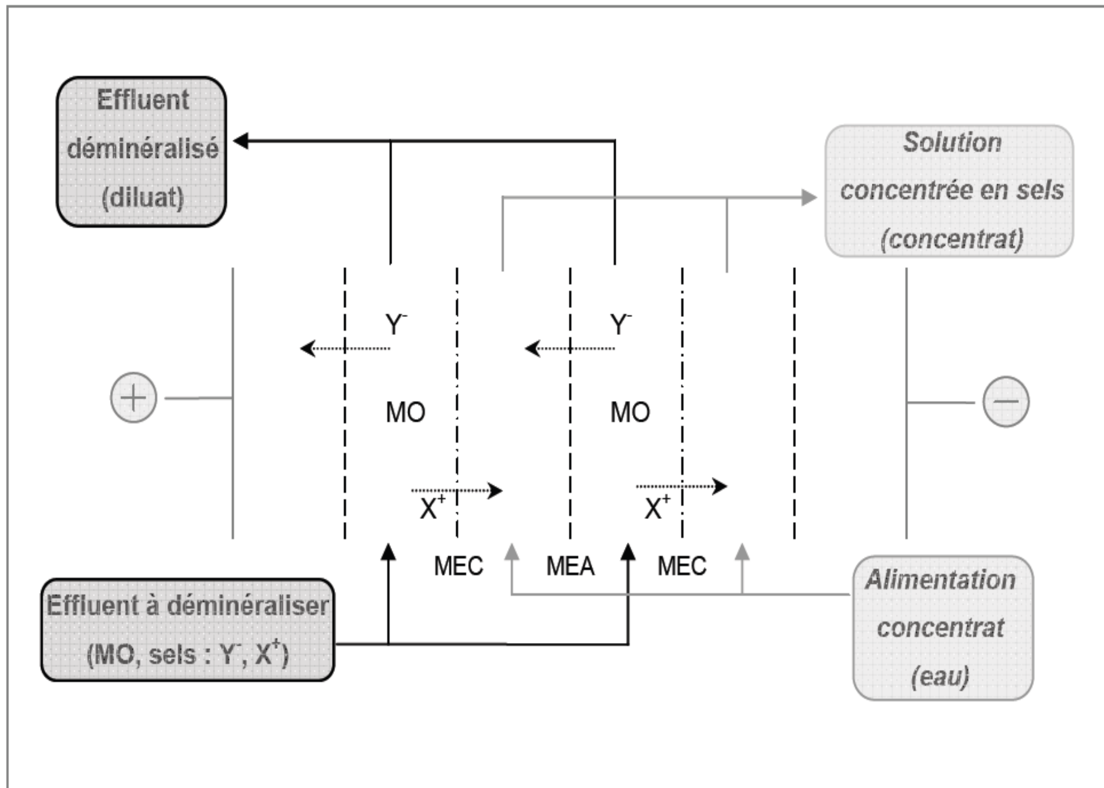
عدد و قطر الفقاعات الغازية الناتجة عن طريق التحليل الكهربائي مرتبط بكثافة التيار الكهربائي .

تستعمل عملية الطفو الكهربي لمعالجة التلوث الناتج عن انشطة صناعية وغير صناعية (صناعة الفولاذ, صناعة الورق, الصناعات الصوفية , الصناعة الصيدلانية, التصريفات المنزلية,... الخ), حيث تسمح دائما بإزالة المواد الصلبة العالقة بمردود يفوق 95 % [I.3].

-3.2.I الديلزة الكهربائية (électrodialyse)

هذه العملية تعتمد على التحكم في انتقال الأيونات عبر أغشية انتقائية (الغشاء الأنيوني يسمح بمرور الأيونات السالبة والغشاء الكاتيوني يسمح بمرور الأيونات الموجبة) تحت تأثير فرق كمون مطبق بين قطبين حيث الأيونات السالبة تهاجر عبر الغشاء الأنيوني نحو القطب الموجب و الأيونات الموجبة تهاجر عبر الغشاء الكاتيوني نحو القطب السالب,وللتوضيح أكثر الشكل (2.I) يبين مبد أ الديلزة الكهربائية.

خلال عملية الديلزة الكهربائية الأيونات لا تتفاعل كهر وكيميائيا عل سطح الأقطاب, وفي حالة حدوث تفاعل فإن العملية تسمى "ديلزة كهربائية – تحليل كهربائي"



الشكل 2.I : مبدأ الديلزة الكهربائية [I.4].

من أهم تطبيقات الديلزة الكهربائية تحلية مياه البحر, كما أن لها تطبيقات أخرى [I.5]:

- اعادة تدوير أحواض الأحماض

- اعـادة تـدوير ميـاه الشـطف (eau de rinçage) المحتويـة علـى المعـادن الثقيلـة والسامة.

تستعمل هذه التقنية أيضا في معالجة بعض الملوثات مثل النترات و الفلوريد[I.6].

4.2.I- التحليل الكهربائي (électrolyse)

تعتمـد هـذه العمليـة فـي معالجـة التلـوث علـى إحداث تفـاعلات (أكسـدة أو ارجـاع) للملوثـات لتحويلها لمواد غير ملوثة أو أقل تلويث وذلك بتطبيق كمون أو تيـار كهربـائي بين الأقطـاب الموجودة في الوسط الملوث.

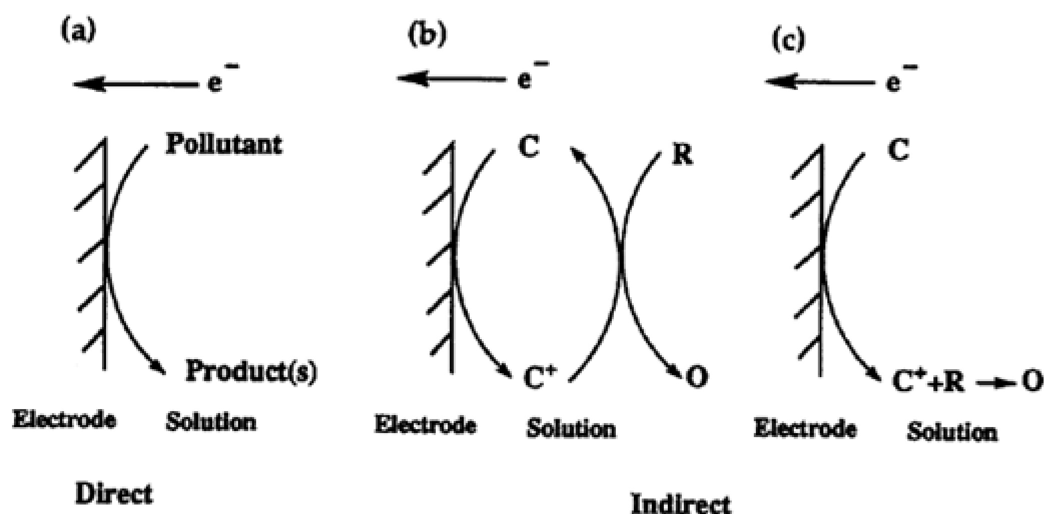
فـي حالـة أكسـدة و/أو إرجـاع الملوثـات علـى سـطح الأقطـاب فـإن العمليـة تسـمى التحليـل الكهربـائي المباشـر (électrolyse directe), أمـا فـي حالـة أكسـدة و/أو إرجـاع الملوثـات بواسـطة أصـناف كيميائيـة ناتجـة كهروكيميائيـا عنـد الأقطـاب فـإن العمليـة تسـمى التحليـل الكهربائي غير المباشر (électrolyse indirecte).

الشكل(3.I) يوضح الأكسدة المباشرة والغير المباشرة للملوث من خلال ثلاث حالات:

- (a): كهروأكسدة مباشرة حيث الملوث يؤكسد مباشرة على سطح القطب ليتحـول الـى نواتج غير ملوثة أو أقل تلويث.

- (b): كهروأكسدة غير مباشرة عكوسة حيث تـتم أكسـدة الملـوث (R) الـى النـاتج (O) بواسـطة الوسـيط الكيميـائي (C^+) (مؤكسـد قـوي) النـاتج كهروكيميائيـا مـن أكسـدة الصـنف الكيميـائي (C) علـى سطح القطـب. الوسيط (C^+) عنـد أكسدته للملـوث (R) يتحول عائدا الى الصنف (C) لذا تسمى العملية عكوسة (réversible).

- (c): كهروأكسدة غير مباشرة لا عكوسة حيث تتم أكسدة الملوث (R) الـى النـاتج (O) بواسـطة الوسـيط الكيميـائي (C^+) (مؤكسـد قـوي) النـاتج كهروكيميائيـا مـن أكسـدة الصنف الكيميائي (C) على سطح القطب. الوسيط (C^+) عند أكسدته للملوث (R) لا يتحول عائدا الى الصنف (C) لذا تسمى العملية لاعكوسة (irréversible).



الشكل I.3: مخطط مبدأ كهروأكسدة ملوث وفق الميكانيزمات (a), (b) و (c) [I.7].

التحليل الكهربائي يستعمل على نطاق واسع في معالجة الملوثات خاصة العضوية والمعدنية.

I.3- المعالجة الكهروكيميائية للملوثات البيئية

I.3.1- الملوثات العضوية

تعالج الملوثات العضوية بعدة طرق كهروكيميائية, منها التخثير الكهربي, الطفو الكهربي, الكهروإرجاع و الكهروأكسدة التي تعد الأكثر إستعمالا, لذا سنركز الدراسة على هذه الطريقة.

I.3.1.1- معالجة الملوثات العضوية بالأكسدة الكهروكيميائية

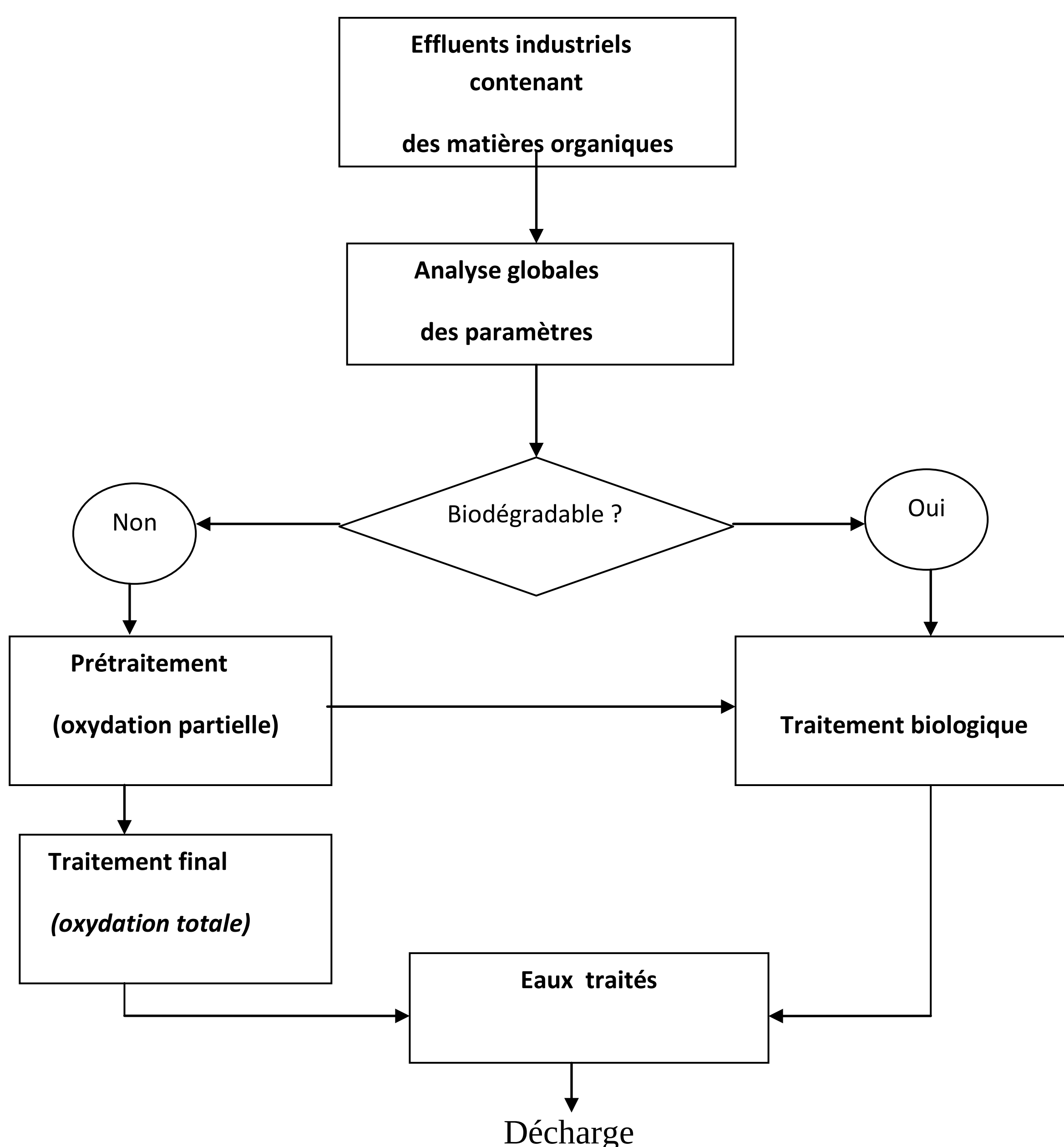
I.3.1.1.1- الأكسدة الأنودية المباشرة

يتم في الغالب معالجة الملوثات العضوية بيولوجيا عن طريق كائنات بكتيرية (micro-organismes) منخفضة التكلفة, لكن المعالجة البيولوجية تشترط في الملوثات قابليتها للتحلل (biodégradable), كما يتطلب تطبيقها الشروط التالية:

- توفر المساحة الكبيرة.
- توفر المدة الكافية نظرا لبطئ حركية العملية.

في الغالب لا نستطيع تطبيق المعالجة البيولوجية بالنسبة للملوثات العضوية السامة والمقاومة للحرارة , في هذه الحالة المعالجة الكهركيميائية للملوثات العضوية تعد حل واعد [I.8,9]. هذه المعالجة تتم وفق طريقتين [I.10]:

- **طريقة الاحتراق (combustion) الكهروكيميائي**: الملوثات العضوية تتحول عن طريق الكهروأكسدة التامة إلى CO_2 , H_2O و أيونات غير عضوية.
- **طريقـة التحويـل (conversion)**: الملوثـات العضـوية الغيـر قابلـة للتحلـل تتحـول كهروكيميائيا إلى مواد عضوية قابلة للتحلل (مثل الأحماض الكاربوكسيلية) يمكن التخلص منها لاحقا عن طريق المعالجة *البيولوجية* كما يوضح الشكل (I .4).



الشكل I .4:استراتيجية معالجة النفايات الصناعية المحتوية على الملوثات العضوية[I.11].

من وجهة نظر طاقوية, معالجة الملوثات العضوية الغير قابلة للتحلل الكهروكيميائي متبوعا بمعالجة بيولوجية فعالة أفضل من معالجتها بالاحتراق الكهروكيميائي.

القطب المثالي لتحقيق التحويل الكهروكيميائي يتميز من جهة بنشاط كهروكيميائي اتجاه الأكسدة الجزئية للمركبات العضوية الغير قابلة للتحلل (مثل المركبات العطرية), ومن جهة أخرى بنشاط كهروكيميائي منخفض اتجاه المركبات البسيطة المتشكلة (مثل الأحماض الكربوكسيلية) التي في العموم قابلة للتحلل البيولوجي.

1.1.1.1.3.1.I - الخصائص المطلوبة في الأقطاب المستعملة في كهروأكسدة الملوثات العضوية.

عند اختيار الأقطاب الخاصة بالأكسدة الكهروكيميائية للملوثات العضوية يجب أخذ الاعتبارات التالية :

- تركيبة وطبيعة النفاية السائلة المعالجة.
- تكلفة الأقطاب.
- التلاؤم مع اللبيئة.
- الاستقرار الكيميائي لمادة القطب (مقاوم للتآكل).
- الانتقائية.
- الناقلية الجيدة للقطب.

أكسدة المركبات العضوية بطيئة جدا, لذا يجب استعمال أقطاب كهرومحفزة (Pd,Pt,...) لزيادة حركية الأكسدة الكهروكيميائية للملوثات العضوية.

المعادن النبيلة مثل Ru ,Pt ,Ir مناسبة كأقطاب لأكسدة الملوثات العضوية لكن تكلفتها المرتفعة كما يبين الجدول (1.I), تشكل حدا لاستعمالها على نطاق واسع.

	2003	2004	différence
Platine	691,86	845,75	22 %
Palladium	200,61	230,03	15 %
Rhodium	530,27	981,73	85 %
Iridium	93,07	186,32	100 %
Ruthénium	35,04	64,68	85 %

الجدول 1.I: أثمان أوقية المعادن النبيلة بالدولار الأمريكي تبعا للسنوات 2003 , 2004 [I.12].

توجد بدائل للمعادن النبيلة أقل تكلفة (مثل أكاسيد النيكل والرصاص) تسمح بالأكسدة الكهروكيميائية المباشرة للملوثات العضوية.

الكمونات الكهربائية الضرورية لأكسدة المركبات العضوية عادة ما تكون مرتفعة (في الغالب أعلى من كمون أكسدة الماء إلى غاز الأكسجين) و بالتالي انطلاق الاكسجين الذي يشكل تفاعل طفيلي (غير مرغوب) يقلل من مردود أكسدة المركبات العضوية و لهذا السبب يجب اختيار أقطاب لها "جهد زائد " (surtension) مرتفع اتجاه انطلاق الأكسجين ومنخفض اتجاه أكسدة الملوثات العضوية.

في ضوء المعطيات السابقة الذكر, الأقطاب المستعملة حاليا في الأكسدة المباشرة للملوثات العضوية هي:

- أقطاب أوكسيد الرصاص [I.13,14]
- أقطاب أوكسيد القصدير [I.15,16]
- أقطاب الماس الاصطناعي [I.I7,18]

I.1.3.1.1.1.2- دور الأقطاب في ميكانيزمات الكهروأكسدة المباشرة للملوثات العضوية

وضع الباحث Comninellis مخطط عام لتفاعل الأكسدة المباشرة للمركبات العضوية على أقطاب الأكسيد من النوع (MO_X) كما هو موضح في الشكل (I.5) [I.19]. حسب هذا المخطط فإن أكسدة المركبات العضوية في المحلول المائي لا تنتج عن طريق الانتقال المباشر (transfert directe) للالكترونات عند سطح القطب بل في الواقع تنتج عن انتقال ذرة أو مجموعة ذرات أكسجين عند سطح القطب الأنودي تبعا لميكانيزم يشمل عدة مراحل:

- المرحلة الأولى : H_2O (أو OH^-) تتفاعل مع الأنود (anode) لا نتاج جذور الهيدروكسيل الممتزة (radicaux hydroxyles adsorbés).



$$MO_X[\,] + H_2O \rightarrow MO_X[OH^\bullet] + H^+ + e^-$$

- المرحلة الثانية: الهيدروكسيل الممتز يمكن أن يتفاعل مع الأكسجين الموجود أصلا في الأكسيد حيث يتم انتقال أكسجين الهيدروكسيل الممتز لتشكيل الأكسيد الأعلى (oxyde supérieur) MO_{X+1}.



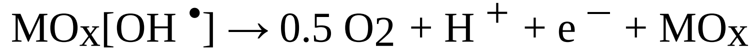
$$MO_X[OH^\bullet] \rightarrow MO_{X+1} + H^+ + e^-$$

حسب المخطط, الأكسجين الفعال (النشط) موجود على شكلين مختلفين :

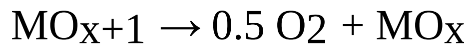
- الأكسجين الفعال (actif) الممتز فيزيائيا (physisorbé) على شكل جذر الهيدروكسيل الممتز ($MO_x[OH^{\bullet}]$).

- الأكسـجين الفعـال الممتـز كيميائيـا (chimisorbé) علـى شـكل أكسـجين موجـود داخـل الشبكة البلورية للأكسيد الأعلى (MO_{x+1}).

في غياب المركبات العضـوية القابلـة للأكسـدة, الأكسـجين الفعـال ينـتج غـاز الأكسـجين حسـب التفاعلات التالية :



$$MO_x[OH^{\bullet}] \rightarrow 0.5\ O_2 + H^+ + e^- + MO_x$$



$$MO_{x+1} \rightarrow 0.5\ O_2 + MO_x$$

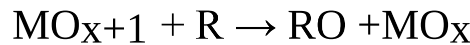
في وجود المركبات العضوية , هناك ميكانيزمين للتحلل ممكنا الحدوث :

- جذر الهيدروكسيل من خـلال هجـوم الكتروفيلـي علـى المركبـات العضـوية يـؤدي الـى احتراقها التام (combustion complète) عند سطح الأنود.



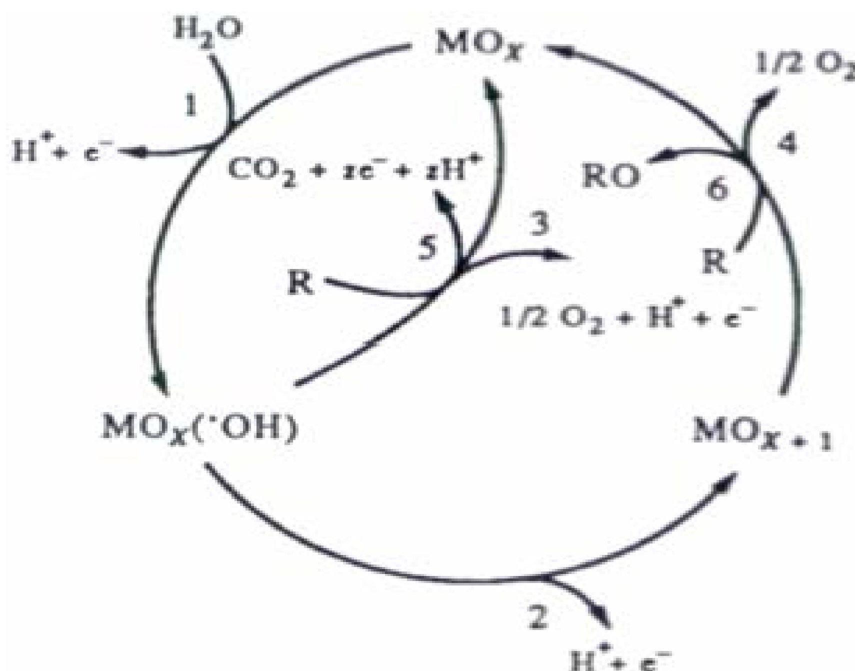
$$MO_x[OH^{\bullet}]_Z + [R] \rightarrow MO_x + CO_2 + Z\ H^+ + Z\ e^-$$

- أكسدة المركبات العضوية بواسطة الأكسيد الأعلـى (MO_{x+1}) الـذي يـؤدي عمومـا للتشكيل الانتقائي لأصناف مؤكسدة (espèces oxydées).



$$MO_{x+1} + R \rightarrow RO + MO_x$$

اذن ميكانيزم أكسدة المركبـات العضـوية يختلـف من قطـب أكسيد الـى آخـر حيـث أن أقطـاب الأكاسيد مثـل RuO_2 , IrO_2 تـؤدي الـى التحويـل الكهروكيميـائي (أكسـدة انتقائيـة). أمـا أقطـاب الأكاسيد مثل PbO_2 , SnO_2 فإنها تسمح بالاحتراق الكهروكيميائي (أكسدة تامة).



الشكل 5.I : المخطط العام للأكسدة المباشرة للمركبات العضوية على الأقطاب من نوع الأكسيد (MO_X).

2.1.1.3.I- الأكسدة الغير مباشرة عند القطب.

1.2.1.1.3.I- الأكسدة الأنودية غير المباشرة.

في هذا النوع من الأكسدة التفاعل الأساسي الذي يحدث عند الأنود ليس أكسدة الملوث العضوي الموجود في المحلول, بل هو الأكسدة الأنودية لصنف كيميائي موجود في المحلول ينتج عنها عامل مؤكسد قوي يقوم بأكسدة الملوث العضوي.هذه الأكسدة يمكن أن تكون عكوسة أو لا عكوسة.

لتحقيق فعالية عالية خلال الأكسدة الأنودية الغير مباشرة يجب أن يتحقق مايلي:

- الكمون الذي ينتج عنده العامل المؤكسد لا يكون قريب من كمون انطلاق الأكسجين وهذا بهدف عدم استعمال نسبة كبيرة من التيار الكهربائي في تفاعل غير مرغوب فيه (انطلاق الأكسجين).

- سرعة أكسدة الملوثات العضوية بالعامل المؤكسد أكبر بكثير من سرعة أي تفاعل منافس.

- امتزاز الملوثات العضوية أو أصناف كيميائية أخرى على سطح القطب يجب أن يكون منخفض جدا و هذا حتى لا يتم كبح سرعة الإنتاج الكهروكيميائي للعامل المؤكسد.

خلال الأكسدة الأنودية الغير مباشرة العكوسة, العوامل المؤكسدة للملوثات العضوية في الغالب تكون معادن انتقالية في حالة تكافؤها الأعلى ناتجة كهروكيميائيا من الأكسدة الأنودية لمعادن أقل تكافِؤ موجودة في المحلول , الجدول (2.I) يعرض العوامل المعدنية المؤكسدة الأكثر استعمالا في الأكسدة الغير مباشرة العكوسة للملوثات العضوية.

Couple médiateur	Potentiel standard de réduction (Vvs.SHE)
Ag(I/II)	1.98
Co(II/III)	1.82
Ce(III/IV)	1.44
Fe(II/III)	0.77

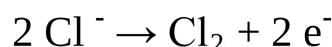
الجدول 2.I : العوامل المعدنية المؤكسدة الأكثر استعمالا في الأكسدة الأنوديـــة الغيـــر مباشرة العكوسة للملوثات العضوية[I.7].

العامل المعدني المؤكسد يرجع خلال أكسدته للملوث العضوي الى أيون معدني أقل تكافِؤ, هذا الأخير تتم إعادة أكسدته على سطح الأنود لإنتاج العامل المؤكسد من جديد الذي يساهم في دورة تحلل الملوث العضوي.

الأقطاب الأنودية المستعملة في هذه التقنية يجب أن يكون لها "جهد زائد" مرتفع اتجاه انطلاق الأكسجين بهدف عدم انخفاض المردود الفارادي للتفاعل الأساسي نتيجة انطلاق الأكسجين , الأقطاب المستعملة عموما هي من نوع التيتان المغطى بالبلاتين.

عملية تحلل الملوث العضوي بواسطة الأكسدة الأنودية الغير مباشرة يمكن أن تكون لا عكوسة, كما هو موضح من خلال التقنيتين التاليتين:

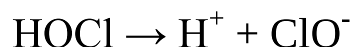
- الأكسدة غير المباشرة بالهيبوكلوريت (hypochlorite) HClO [I.20] الناتج من تفاعل الماء وغاز الكلور Cl_2، الناتج من أكسدة شوارد الكلور Cl^- الموجودة في المحلول على سطح الأنود. التفاعلات الحادثة هي:



$$2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^-$$



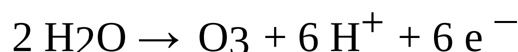
$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^-$$



$$HOCl \rightarrow H^+ + ClO^-$$

عند pH أقل من 5 فإن Cl_2 هو الصنف الغالب , حيث HOCl غير مستقر في هذه الشروط , لذا من الضروري ابقاء قيمة الـ pH أكبر من 5 و هذا للحصول على الفعالية في انتاج HOCl وتجنب ضياع غاز الكلور Cl_2. الأقطاب المستعملة لانتاج غاز الكلور كهرووكيميائيا هي من النوع DSA (IrO_2, RuO_2 , RuO_2/IrO_2) أو SPR (SnO_2- PdO-RuO_2-TiO_2).

- أكسدة الملوثات العضوية عن طريق غاز الأوزون O_3 [I.21] الناتج عن أكسدة الماء على سطح الأنود حسب التفاعل:



$$2\,H_2O \rightarrow O_3 + 6\,H^+ + 6\,e^-$$

ميكانيزمان لأكسدة الملوث العضوي بغاز الأزون يمكن حدوثهما:

- حسب الميكانيزم الأول , الملوث العضوي يتاكسد مباشرة بالأوزون وهذا الأخير يرجع حسب التفاعل:



$$O_3 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow O_2 + H_2O$$

- في الميكانيزم الثاني الملوث العضوي يتأكسد عن طريق جذور مؤكسدة ناتجة عن تفكك الأوزون.

انتاج الأزون خلال التحليل الكهربائي أكثر صعوبة ترموديناميكيا من انتاج غاز الأكسجين, لذا من الضروري لإنتاج O_3 كهروكيميائيا مع فعالية في التيار الكهربائي اختيار أقطاب أنودية لها "جهد زائد" مرتفع جدا اتجاه انطلاق الأكسجين, كما أن اضافة بعض الممتزات مثل F^- يحفز تفاعل انتاج الأوزون ويثبط ميكانيزم انطلاق الأكسجين.

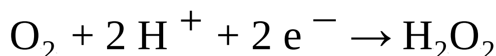
الأكسدة الأنودية غير المباشرة, العكوسة أو اللا عكوسة تسطيع المحافظة على تراكيز الأصناف النشطة كهروكيميائيا عند مستوى ثابت ومرتفع بما فيه الكفاية مما يجعل النفوذية لا تتحكم في التفاعل عند سطح القطب, لكن رغم هذه النقطة الايجابية هذا النوع من المعالجة يواجه عدة مشاكل نذكر منها:

- بعض الكاتيونات المعدنية المستعملة في الحصول على العوامل المؤكسدة القوية تنتمي الى فئة المعادن الثقيلة التي تصنف على أنها من ملوثات البيئة.
- التركيز الكبير لكلوريد الصوديوم المستعمل لضمان فعالية جيدة للتيار الكهربائي خلال انتاج الهيبوكلوريت.
- خـــلال عمليـــة انتـــاج الهيبوكلوريـــت تتشـــكل المركبـــات العضـــوية المكلـــورة (organochlorés) التي البعض منها مسبب للسرطان.
- انتاج الأزون كهروكيميائيا يتطلب كثافة تيارجد مرتفعة مما يؤدي الى زيادة التكلفة الطاقوية.

2.1.1.3.2.I - الأكسدة الغير مباشرة عند الكاتود

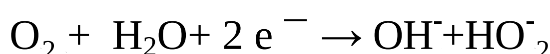
كهروأكسدة الملوثات العضوية بواسطة ميكانيزمات كاتودية غير مباشرة يعتمد على انتاج بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 (مؤكسد قوي) [I.22] على سطح الكاتود انطلاقا من ارجاع الأكسجين (الموجود في الهواء أو النقي) الذي يتم ضخه في خلية التحليل الكهربائي حسب التفاعلات :

- وسط حمضي:



$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$$

- وسط قاعدي:



$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow OH^- + HO_2^-$$

اذن الصنف النشط لبيروكسيد الهيدروجين هو H_2O_2 أو HO^-_2 حسب الـ pH حامضي أو قاعدي لأن H_2O_2 يتفكك [I.7] الى HO^-_2 حسب التفاعل التالي :



$$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2 \qquad K = 2.4\ 10^{-12}\ M$$

عملية أكسدة الملوثات العضوية عن طريق بيروكسيد الهيدروجين لها عدة مزايا :

- بيروكسيد الهيدروجين مؤكسد قوي يمكن انتاجه عند المهبط في شروط معتدلة.
- تفاعل الأكسدة يؤدي الى انتاج الماء, هذا الأخير غير ملوث للبيئة.

لاعتبارات اقتصادية وبيئية فإن التطبيق الجيد لتفاعل الانتاج الكهروكيميائي لبيروكسيد الهيدروجين انطلاقا من الأكسجين يتطلب استخدام كاتود من الكاربون وتطوير تكنولوجيا تمكن من حل المشاكل المتعلقة بالانحلالية المنخفضة للأكسجين في المحاليل المائية.

خلال العمل بالأقطاب الكاتودية المسطحة [I.23] لوحظ حد لانتقال المادة (transfert de masse) و بناء على هذا تم تطوير الأقطاب التالية :

- الأقطاب ثلاثية الأبعاد (tridimensionnelles) ذات المساحة النوعية الكبيرة مثل الكاربون الزجاجي الشبكي (RCV).
- القطب الكاتودي ذو النفوذ الغازي(cathode à diffusion gazeuse).

هذان النموذجين من الأقطاب يؤدي الى زيادة معتبرة في حركية انتاج بيروكسيد الهيدروجين

أكسدة المركبات العضوية ببيروكسيد الهيدروجين نادرا ما يؤدي الى احتراقها التام الذي ينتج عنه الماء وغاز ثاني أكسيد الكاربون , فمثلا أكسدة الفورمالديهيد تتم بشكل فعال لكن الناتج النهائي هو حمض الفورميك . للحصول على الاحتراق التام نضيف شوارد Fe^{2+} التي تفكك بيروكسيد الهيدروجين فينتج جذر الهيدروكسيل $OH^{\bullet}$ (مؤكسد قوي جدا) الذي يؤدي الى الاحتراق التام للمركبات العضوية .

الكهروأكسدة غير المباشرة عند المهبط عن طريق H_2O_2 اختبرت بنجاح مع العديد من المركبات العضوية مثل الفورمالديهيد , الفينول , الكريسول , الأنيلين , الهيدروكينون و حمض الأوكساليك.

I.2.3- الملوثات المعدنية

معالجة الملوثات المعدنية يعني قطاعات صناعية عديدة نذكر منها:

- معالجة الخامات المعدنية بالمحاليل المائية (hydrométallurgie)
- معالجة السطوح (traitement de surface).
- المصانع الفوتوغرافية.

الكهروكيمياء تستخدم في معالجة الأيونات المعدنية الموجود ة في النفايات الصناعية السائلة وفق عدة مقاربات :

- ارجاع هذه الأيونات المعدنية على الكاتود (cathode),حيث في الغالب تسترجع على شكل فيلم أو مسحوق معدني يمكن بيعه أوإعادة تدويره (recyclage) في العملية الصناعية (procédé).
- معالجة أيون الكروم Cr^{3+} الموجود في النفايات الصناعية بترسيبه على شكل هيدروكسيد أو بتجديد التدفق عن طريق أكسدته الى أيون الكروم Cr^{6+} .
- نزع الملوثات المعدنية تحت التحكم النفوذي في الأيونات عبرغشاء مبادل للأيونات.

I.2.3. 1- التحليل الكهربائي المباشر للنفايات الصناعية المحتوية على المعادن الثقيلة.

تطبيق الطرق الكهربائية في استرجاع أيونات المعادن الثقيلة من المحاليل المخففة [I.23] أصبحت ممكنة بفضل التطوير المستمر لتصاميم جديدة لخلايا التحليل الكهربائي المستعملة في هذا الميدان .

نظرا لانخفاض تراكيز الأيونات المعدنية المراد ارجاعها فإن حركية التفاعل تخضع لانتقال المادة الى القطب (transfert de masse), في هذه الشروط السرعة القصوى تعطى بالتيار الحدي I_ℓ للنفوذية :

$$I_\ell = k_m \cdot A \cdot n \cdot F \cdot c^0$$

c^0 : التركيز الابتدائي للأيون المعدني في النفاية الصناعية السائلة.

F : عدد فاراداي.

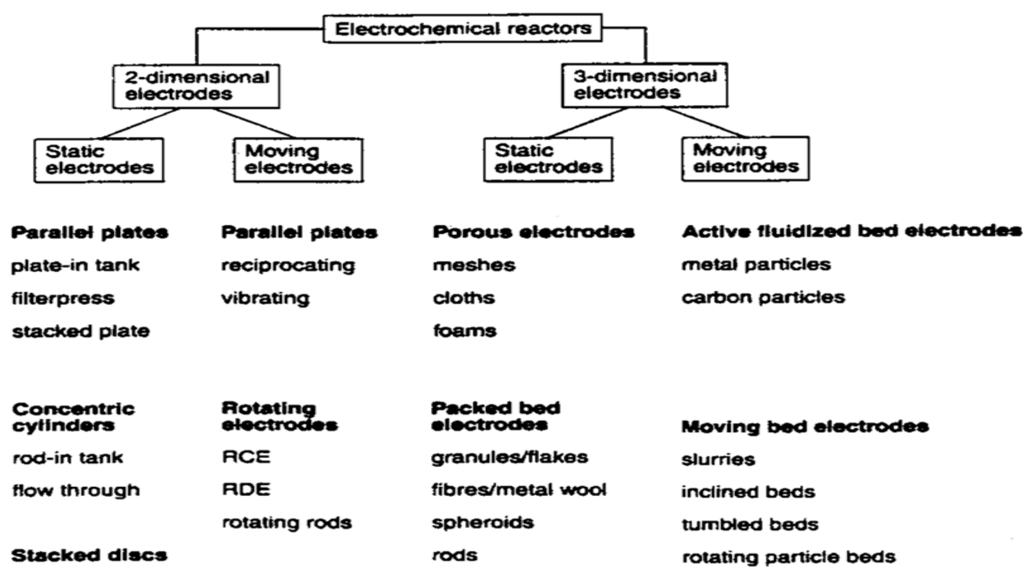
n : عدد الالكترونات.

A : مساحة القطب.

k_m : معامل انتقال المادة.

نلاحظ من خـلا ل علاقـة التيـار الحـدي أنـه لزيـادة فعاليـة التوضـع الكهربـائي يجـب زيـادة مساحة القطب و معامل انتقال المادة. تبعا لهذه الاعتبارات تم تطوير نماذج مختلفة للخلايا.

الشكل (6.I) يعرض تصنيف المفاعلات الكهروكيميائيـة حسب التصميم, نـوع الأقطـاب المستعملة, طبيعة الحركة المرتبطة بالقطب و الالكتروليت.



الشكل 6.I : تصنيف المفاعلات الكهروكيميائية حسب تصميمها, نوع الأقطاب المستعملة طبيعة الحركة المرتبطة بالقطب والالكتروليت [I.7] .

I. 2.2.3 2 - الخلايا الكهروكيميائية المستعملة في معالجة النفايات الصناعية السائلة المخففة.

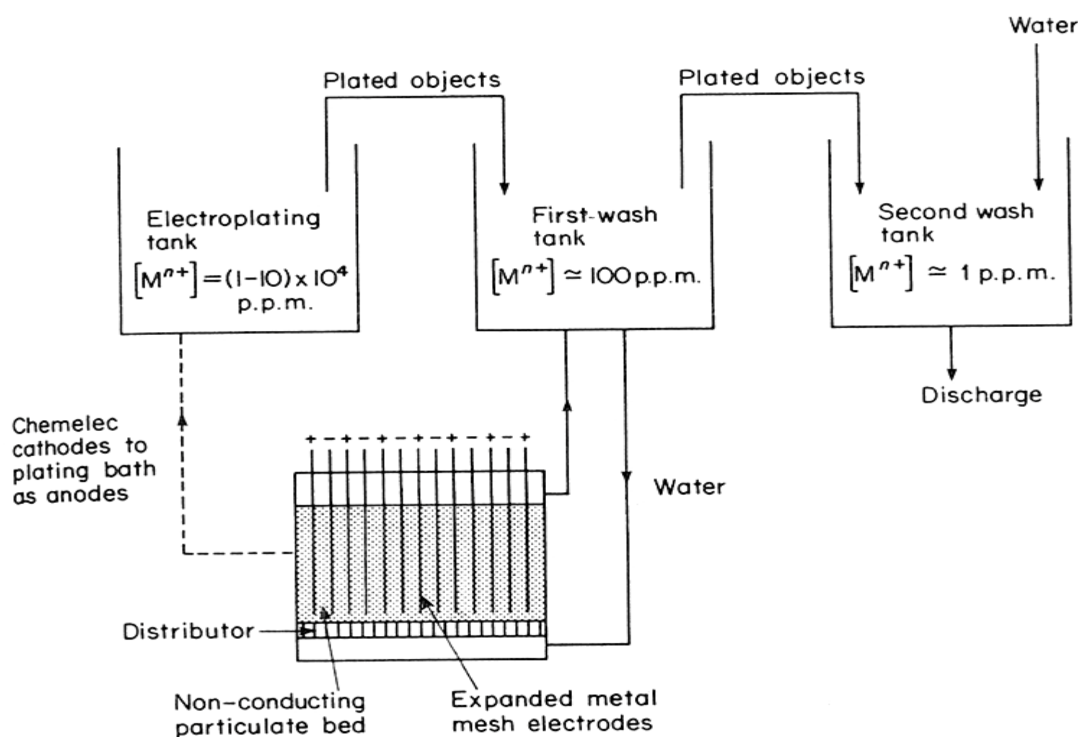
توجد عدة خلايا تتنوع من حيث الخصائص والاستعمالات و يمكن تصنيفها في المجموعتين االتاليتين:

a - خلايا كهروكيميائية تزيد انتقال المادة

في هذه المجموعة توجد عدة أنواع من الخلايا نذكر منها الخليتين التاليتين:

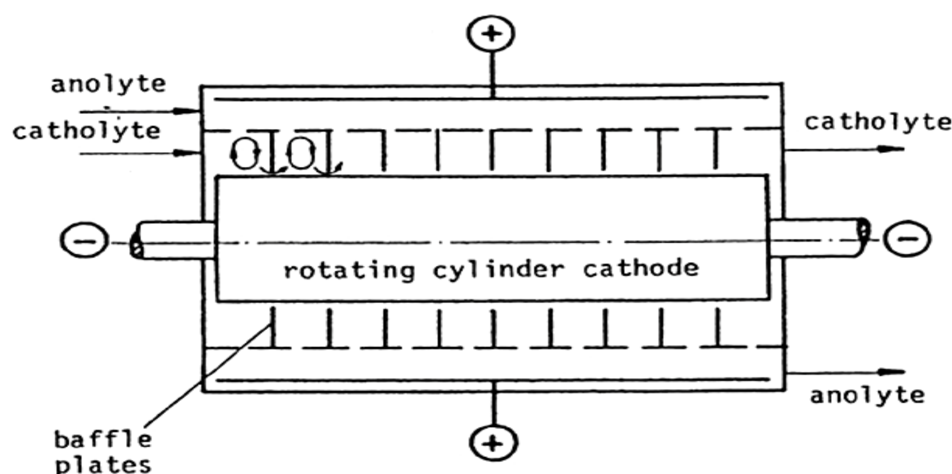
- الخلية Chemelec الموضحة في الشكل (7.I) , تستعمل مهد مميع من الجسيمات الغير ناقلة (مثل كرات زجاجية) لتوليد دوامة (turbulence) بهدف تحسين انتقال

المادة الى القطب . هذه الخلية لا تسمح بخفض تركيز المعادن الثقيلة الى أقل من mg/l 50 , لذا تستعمل في الغالب في مرحلة ما قبل المعالجة. لهذه الخلية استعمال واسع في صناعة الطلاء بالكهرباء (galvanoplastie) .



الشكل 7.I : خلية Chemelec المستعملة في حلقة اعادة تدوير حوض الشطف الخاص بعملية الغلفنة (galvanisation)[I.24] .

- الخليــة ECO-cell الموضــحة فــي الشــكل(8.I) , تسـتعمل أقطــاب أسـطوانية دوارة (RCE) لتوليد دوامة في المحلول تسمح بالحصول على معامل انتقال المادة مرتفع مما يزيـد فـي سـرعة انتقـال المـادة, حيـث أن سـرعة توضـع الأيونـات المعدنيـة علـى القطـب مرتفعـة حتـى بالنسبة للتراكيـز المنخفضـة للأيونـات فـي النفايـات السـائلة. هـذة الخليـة لهـا درجـة تحويـل (conversion) عاليـة. مـن أهـم تطبيقـات هـذه الخليـة اسـترجاع الفضـة الموجودة في نفايات الصناعة الفوتوغرافية.



الشكل 8.I: مخطط خلية التحليل الكهربائي ECO-cell [I.24].

b) الخلايا التي تزيد انتقال المادة ولها أقطاب ذات مساحة نوعية كبيرة

إن بنية الأقطاب ثلاثية الأبعاد تعطي مساحة نوعية كبيرة تمكن من زيادة معامل انتقال المادة عند عبور الالكتروليت من خلال ثقوبها, هذه الخلايا تمكن خفض تراكيز الايونات المعدنية الى قيم قريبة أو أقل من ppm بمردود فارادي مرتفع .

المواد المستعملة في صناعة أقطاب هذه الخلايا متنوعة بحيث توجد على الأشكال التالية:

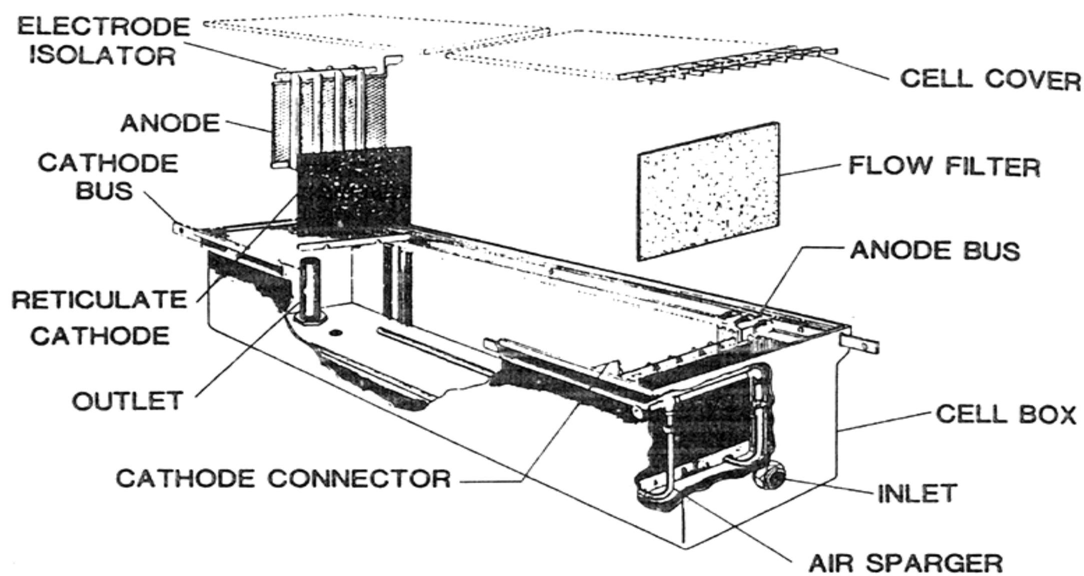
- سرير مكون من عدد كبير من الجسيمات مثل كرات الرصاص الصغيرة, ألياف الكاربون .
- مصفوفات
- مثقبة مستمرة مثل رغوة المعادن , رغوة الكاربون .

الخلايا المسوقة ذات التصميم ثلاثي الأبعاد متعددة نذكر منها الأنواع التالية:

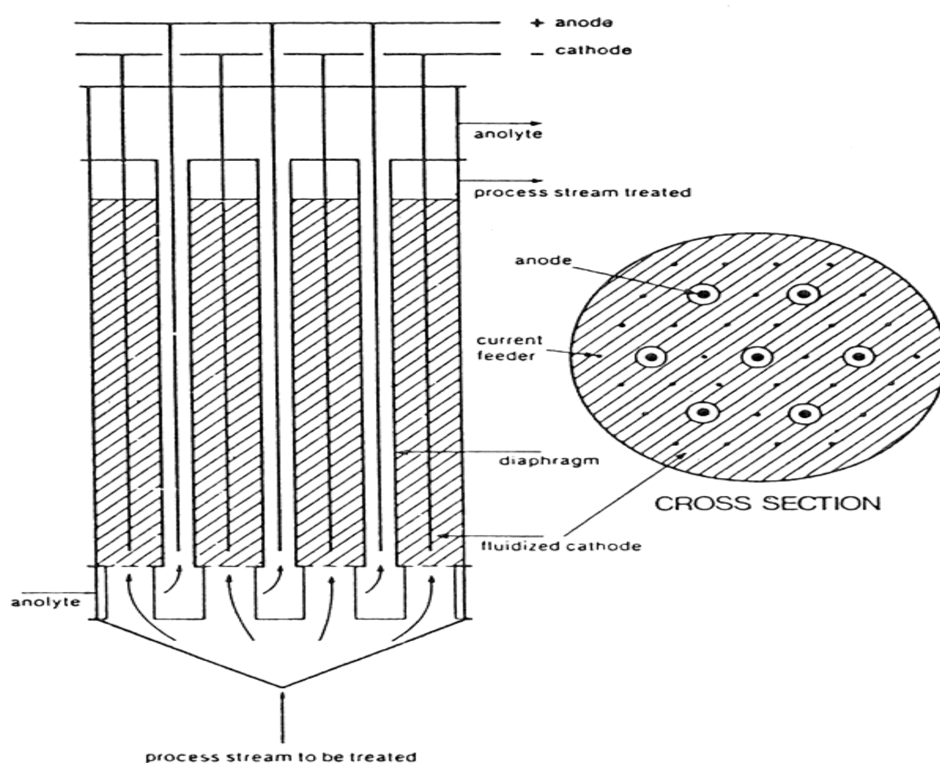
- الخلية RETEC الموضحة في الشكل (9.I).

- الخلية AKZO الموضحة في الشكل (10.I).

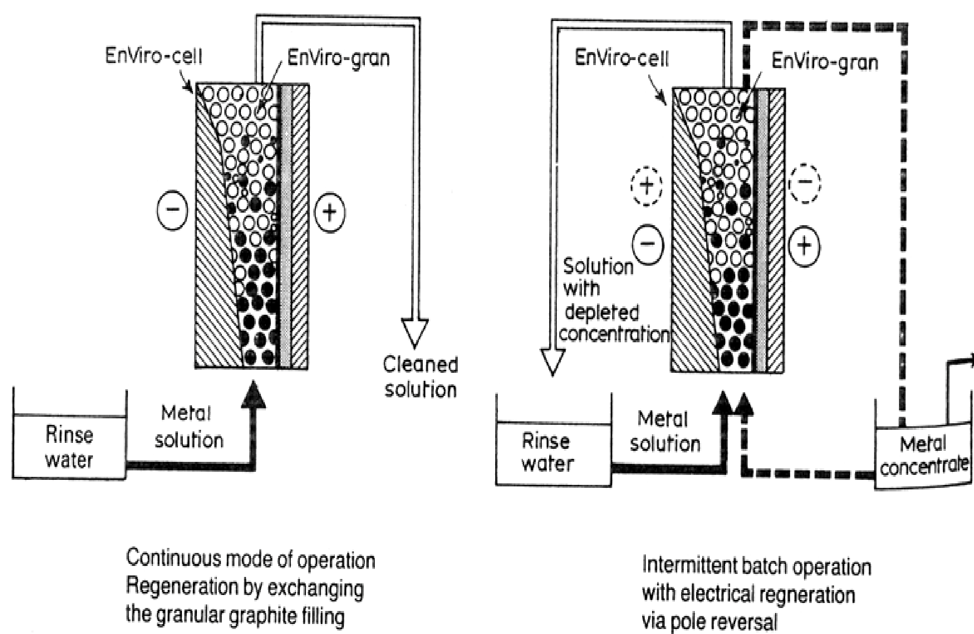
- الخلية EnViro-cell الموضحة في الشكل (11.I).



الشكل 9.I : خلية التحليل الكهربائي RETEC [I.26].



الشكل 10.I: خلية التحليل الكهربائي AKZO [I.25].



الشكل 11.I : خلية التحليل الكهربائي EnViro-cell [I.26].

الفصـــــــل II

دراســــــة الكبــريتيد

الكيمياء, الكهروكيمياء, التلوث والمعالجة

II.1- تمهيد

يصنف الكبريتيد كملوث خطير على البيئة, لذا في هذا الفصل نعرض من جهة المصادر التي ينتج منها, أخطاره والطرق الكلاسيكية لمعالجته, ومن جهة أخرى نعرض دراسة كيميائية وكهروكيميائية خاصة بالكبريتيد مما يساعدنا على فهم وتطبيق المعالجة الكهروكيميائية لهذا الملوث.

II.2.- كيمياء الكبريتيد

II.2. 1- تعريف الكبريتيد

الكبريتيد (S^{2-}) هو شاردة الكبريت ذات الشحنة 2- , لهذه الشاردة خواص قاعدية و بالتالي نجده في المحلول المائي في اتزان مع الهيدروكبريتيد (HS^-) و كبريتيد الهيدروجين(H_2S), هذا الاخير يمكن أن يكون على شكل غاز H_2S .

تواجد و تركيز الاصناف الكيميائية (S^{2-}),(HS^-) و(H_2S) في المحلول المائي مرتبط بقيمة pH المحلول و ثوابت تفكك (pka_1, pka_2) كبريتيد الهيدروجين.

II.2. 2- توزيع أصناف الكبريتيد في المحلول المائي

الكبريتيد (S^{2-}) يصنف كقاعدة و لذا عند انخفاض pH فإنه يمكن أن يتحول الى HS^- ،ثم H_2S .



$$S^{2-} + H^+ \leftrightarrow HS^- \qquad k_{a_2} = \frac{|S^{2-}|\,|H^+|}{|HS^-|}$$



$$HS^- + H^+ \leftrightarrow H_2S \qquad k_{a_1} = \frac{|HS^-|\,|H^+|}{|H_2S|}$$

$$|S^{2-}|_t = |H_2S| + |HS^-| + |S^{2-}|$$

$$|S^{2-}|_t = |H_2S|\left[1 + 10^{-pk_{a_1}}|H^+|^{-1} + 10^{-(pk_{a_1}+pk_{a_2})}|H^+|^{-2}\right]$$

$$|S^{2-}|_t = |HS^-|\left[1 + 10^{-pk_{a_1}}|H^+|^{-1} + 10^{-pk_{a_2}}|H^+|^{-2}\right]$$

$$|S^{-2}|_t = |S^{-2}|\left[1 + 10^{pk_{a_1}}|H^+| + 10^{-(pk_{a_1}+pk_{a_2})}|H^+|^{2}\right]$$

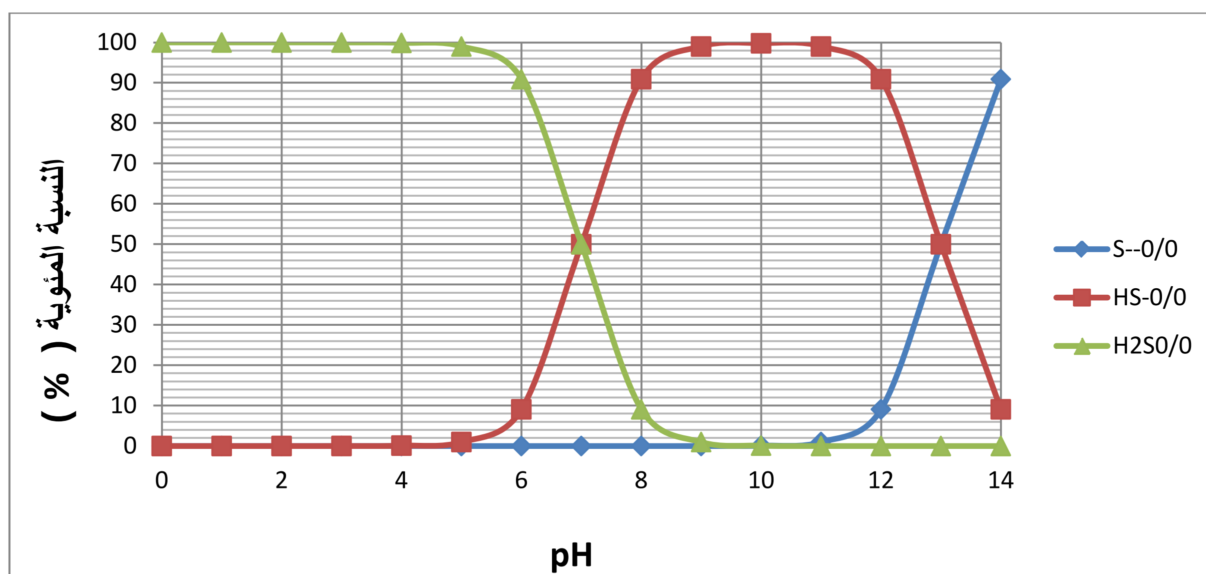
ثابت التفكك الأول لكبريتيد الهيدروجين معروف بشكل جيد $pk_{a_1} \sim 7$ على عكس القيم المقترحة لثابت التفكك الثاني, حيث تختلف بشكل ملحوظ حسب المؤلفين, الجدول (2.I) يعرض ثوابت تفكك كبريتيد الهيدروجين حسب مراجع مختلفة .

Reaction		Present work	Reference													
			[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]	[12]	[13]	[14]
$H_4S^{+2} \leftrightarrow H_3S^+ + H^+$	pK_{00}	1.8														
$H_3S^+ \leftrightarrow H_2S + H^+$	pK_0	2.12														
$H_2S \leftrightarrow HS^- + H^+$	pK_1	7.05	7.04	7.02	7.00	7.24	7.00	8.00	6.99	7.04	7.00				7.0	7.05
$HS^- \leftrightarrow S^{2-} + H^+$	pK_2	12.0	11.94	13.9	12.92	14.92	15.00	13.92	12.89	14.92	14.00	19±2	17.2	16	17	12.4

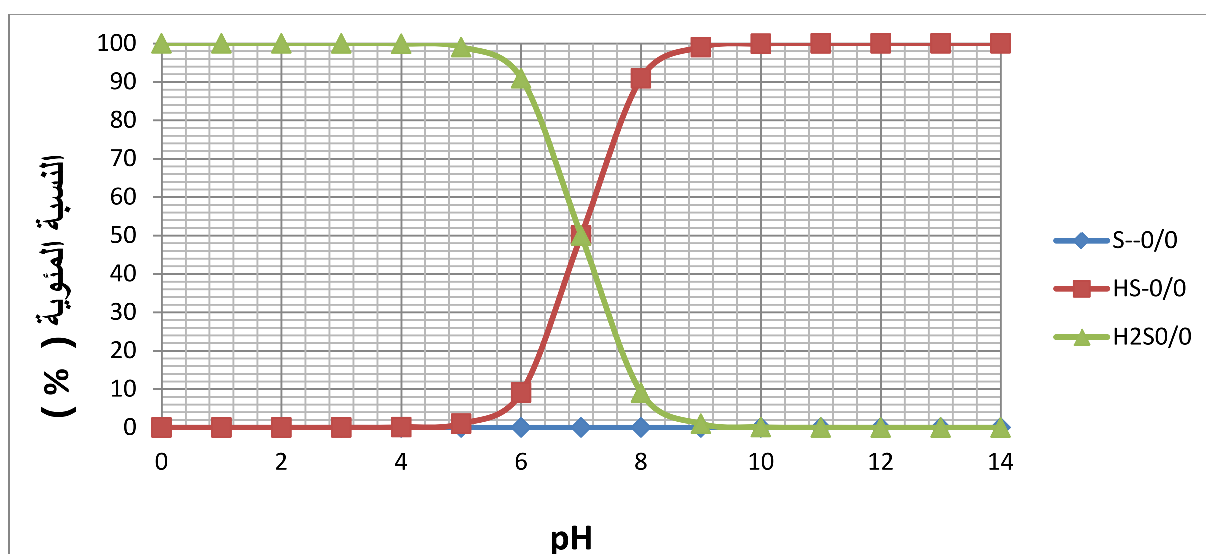
الجدول 1.II: ثوابت تفكك كبريتيد الهيدروجين حسب عدة مراجع[II.1] .

معظم الكتب تستعمل قيم لـ: $pk_{a_2} \sim 12 - 14$ و لكن دراسات حديثة تحصر قيمة pk_{a_2} بين 17 و 19 [II.2] و هذه القيمة الأخيرة هي المعتمدة في المؤلفات الحديثة [II.1]. قيم $pk_{a_2} \sim 17 - 19$ تعني أن الصنف الكيميائي S^{2-} غير موجود فعليا في المحلول المائي.

انطلاقا من القيم العددية لـ : pk_{a_1} ، pk_{a_2} و المعادلات السابقة تحصلنا على مخططات توزيع مختلف أصناف الكبريتيد حسب قيم الـ pH كما هو واضح في الشكلين (1.II) و (2.II).



الشكل 3.II : توزيع الأصناف الكيميائية للكبريتيد بدلالة الـ pH ($pk_{a_1} = 7$, $pk_{a_2} = 12.9$).



الشكل 3.II : توزيع الأصناف الكيميائية للكبريتيد بدلالة الـ pH ($pk_{a_1} = 7$, $pk_{a_2} = 19$).

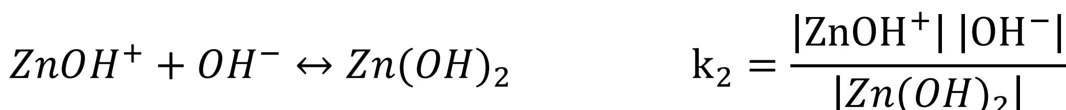
2.II .3- ترسيب الكبريتيد

الكبريتيد يمكن أن يترسب مع العديد من الكاتيونات المعدنية ($Zn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{+}$ .... ، الخ) فمثلا خلال ترسيب الكبريتيد عن طريق كاتيون الزنك Zn^{2+} نتحصل على راسب أبيض هلامي , ينفصل على الشكل الاكثر انحلالية $k_s = 10^{-21.6}$ ، أما في حالة إعادة إذابة راسب كبريتيد الزنك فإن جداء إنحلاليته يكون أقل قيمة $k_s=10^{-23.8}$ [II.3] .

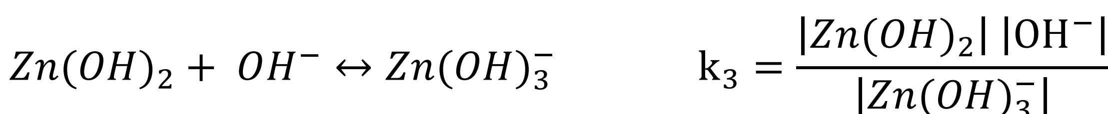
استقرار الراسب ZnS يتأثر بالخاصية القاعدية للكبريتيد و الخاصية الحامضية للكاتيون المعدني Zn^{+2} و التي تؤدي الى تشكل معقدات الهيدروكسيد (الهيدرومعقدات) عند ارتفاع الـ pH حسب التفاعلات التالية :



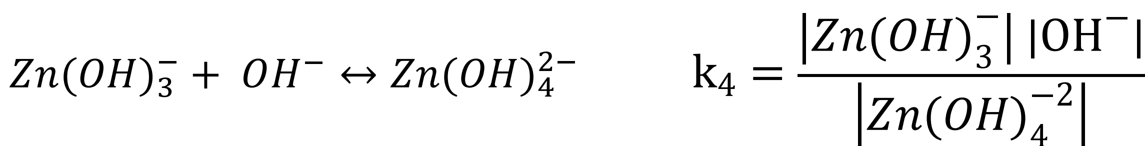
$$Zn^{2+} + OH^- \leftrightarrow ZnOH^+ \qquad k_1 = \frac{|Zn^{2+}|\,|OH^-|}{|ZnOH^+|}$$



$$ZnOH^+ + OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_2 \qquad k_2 = \frac{|ZnOH^+|\,|OH^-|}{|Zn(OH)_2|}$$



$$Zn(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_3^- \qquad k_3 = \frac{|Zn(OH)_2|\,|OH^-|}{|Zn(OH)_3^-|}$$



$$Zn(OH)_3^- + OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_4^{2-} \qquad k_4 = \frac{|Zn(OH)_3^-|\,|OH^-|}{|Zn(OH)_4^{-2}|}$$

k_1, k_2, k_3, k_4 : ثوابت تشكل الهيدرومعقدات .

$$|Zn^{2+}|_t = |Zn^{2+}| + |ZnOH^+| + |Zn(OH)_2| + |Zn(OH)_3^-| + |Zn(OH)_4^{2-}|$$

$$|Zn^{2+}|_t = |Zn^{2+}| \; [1 + 10^{-14}k_1|H^+| + 10^{-28}k_1k_2 \; |H^+|^{-2} + 10^{-42}k_1k_2k_3|H^+|^{-3} + 10^{-56}k_1k_2k_3k_4|H^+|^{-4}]$$

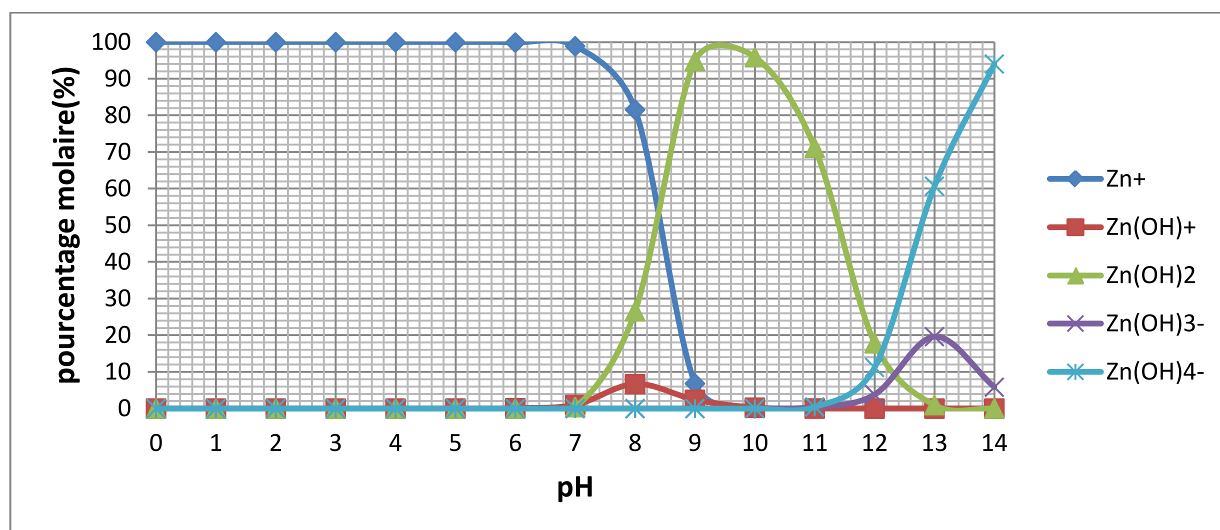
$$|Zn^{2+}|_t = |ZnOH^+| \left[1 + 10^{14}k_1^{-1} \; |H^+| + 10^{-14}k_2|H^+|^{-1} + 10^{-28}k_2k_3 \; |H^+|^{-2} + 10^{-42}k_2k_3k_4 \; |H^+|^{-3}\right]$$

$$|Zn^{2+}|_t = |Zn(OH)_2|[1 + 10^{28} \; k_1^{-1}k_2^{-2}|H^+|^2 + 10^{14}k_2^{-1}|H^+| + 10^{-14} \; k_3 \; |H^+|^{-1} + 10^{-28} \; k_3 \; k_4 \; |H^+|^{-2}]$$

$$|Zn^{2+}|_t = |Zn(OH)_3^-| \; [1 + 10^{42} \; k_1^{-1}k_2^{-2} \, k_3|H^+|^3 + 10^{14}k_3^{-1} \, |H^+| + 10^{28}k_2^{-1}k_3^{-1} \, |H^+|^2 + +10^{-14}k_4|H^+|^{-1}]$$

$$|Zn^{2+}|_t = |Zn(OH)_4^{-2}| \ [1 + 10^{56} \ k_1^{-1} k_2^{-1} k_3^{-1} k_4^{-1} |H^+|^4 + 10^{-42} k_2^{-1} k_3^{-1} k_4^{-1} |H^+|^3 + 10^{28} k_3^{-1} k_4^{-1} |H^+|^2 + 10^{-14} k_4 |H^+|]$$

انطلاقا من قيم الثوابت k_1,k_2, k_3, k_4 [II.4] والمعادلات السابقة، تحصلنا على مخطط توزيع الاصناف الكيميائية : Zn^{+2} $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$ و $Zn(OH)^+$ بدلالة الـ pH كما هو مبين في الشكل (3.II).



الشكل 3.II : توزيع مختلف أصناف الزنك بدلالة الـ pH

خلال انحلال الراسب ZnS وفق التفاعل $ZnS \leftrightarrow S^{-2} + Zn^{2+}$ فإن عبارة جداء انحلاليته تعطى بالعلاقة : $K_s = |S^{-2}||Zn^{+2}|$.

في حالة الأخذ بعين الاعتبار الخاصية القاعدية للكبريتيد (S^{2-}) و الخاصية الحمضية لكاتيون الزنك Zn^{2+} فإن عبارة جداء الانحلالية الظاهري (الشرطي) للراسب K'_s هي:

$$K'_s = |S^{2-}|_t |Zn^{2+}|_t$$

$$|S^{2-}|_t = |S^{2-}|[1 + 10^{pk_{a_1}}|H^+| + 10^{(pk_{a_1}+pk_{a_2})}|H^+|^2]$$

$$|S^{-2}|_t = |S^{-2}|\alpha_{s(H)}$$

$$\alpha_{s(H)} = [\ 1 + 10^{pk_{a_1}}\ |H^+| + 10^{(pk_{a_1}+pk_{a_2})}\ |H^+|^2\ ]$$

$$|Zn^{+2}|_t = |Zn^{+2}|\ \alpha_{Zn(OH)}$$

$$\alpha_{Zn(H)} = [\ 1 + 10^{-14}\ k_1\ |H^+| + 10^{-28}\ k_1\ k_2\ |H^+|^{-2} + 10^{-42}k_1k_2k_3|H^+|^{-3} + 10^{-56}k_1k_2k_3k_4|H^+|^{-4}]$$

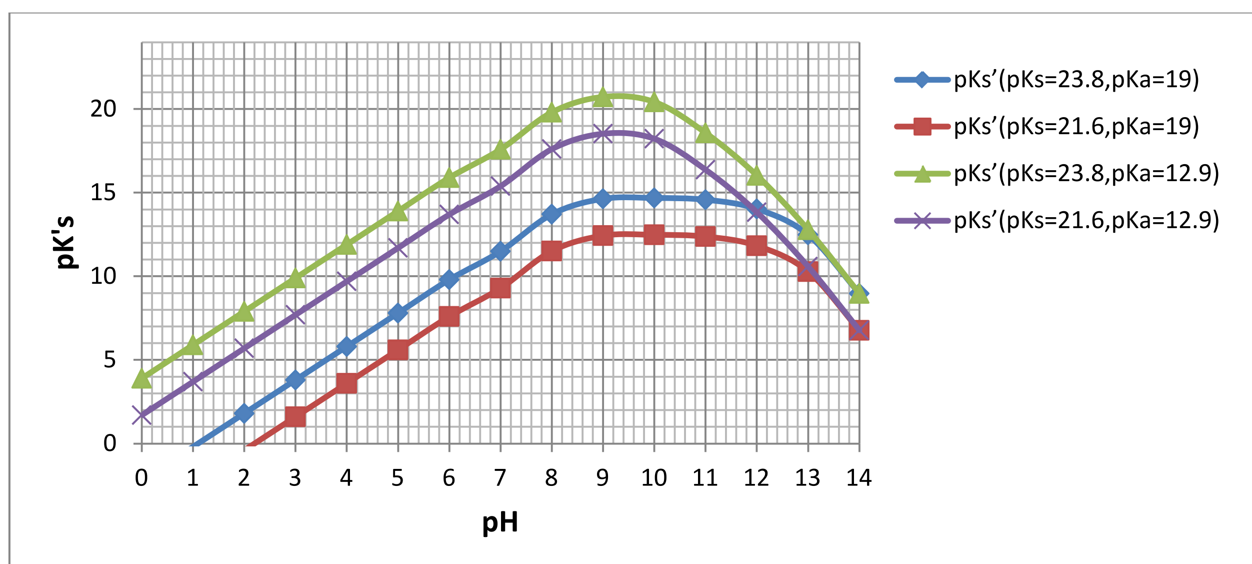
يمكننا كتابة :

$$K'_s = |S^{2-}||Zn^{2+}|\alpha_{s(H)}\alpha_{Zn(OH)}$$

$$K'_s = K_s\alpha_{s(H)}\alpha_{Zn(OH)}$$

$$pK'_s = pk_s - \log\alpha_{s(H)} - \log\alpha_{Zn(OH)}$$

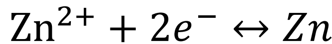
انطلاقا من هذه العلاقة الأخيرة , نتحصل على منحنى تغير جداء الإنحلالية الظاهري لراسب كبريتيد الزنك بدلالة الـ pH الممثل في الشكل (4.II).



الشكل 4. II : جداء إنحلالية كبريتيد الزنك بدلالة الـ pH.

من خلال الشكل (II .4) نستخلص أن استقرار الراسب ينخفض عند قيم pH جد حامضية أوجد قاعدية , بينما يكون أكثر استقرار عند قيم $pH \sim 8 - 10$, كما نلاحظ أن قيمة الثابت الثاني لتفكك كبريتيد الهيدروجين لها تأثير على استقرار الراسب فعند القيمة الكبيرة $(pk_{a_2} = 19)$ ينخفض استقرار الراسب ZnS .

استقرار الراسب ZnS يتأثر بتفاعلات الأكسدة و الارجاع ،حيث يتم ارجاع كاتيون Zn^{2+} الى Zn حسب التفاعل :

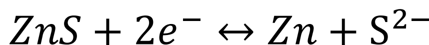


$$Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn$$

كمون الارجاع يعطى بعلاقة نارنست :

$$E = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + 0.03\, Log|Zn^{2+}| \qquad E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 \text{ volt}$$

في الواقع التفاعل الذي يحدث هو :



$$ZnS + 2e^- \leftrightarrow Zn + S^{2-}$$

كمون الإرجاع يعطي بالعبارة التالية :

$$E = E'^0 - 0.03\, Log|S^{2-}|_t$$

E'^0 الكمون القياسي الظاهري

جداءالانحلالية الظاهري للراسب ZnS يعطى بالعلاقة :

$$K'_s = |S^{2-}|_t |Zn^{2+}|_t \quad / \quad |Zn^{2+}|_t = |Zn^{2+}| \alpha_{Zn(OH)}$$

إذن يمكن كتابة :

$$|Zn^{2+}| = \frac{K'_s}{|S^{2-}|_t \alpha_{Zn(OH)}}$$

بالتعوض بقيمة $|Zn^{2+}|$ في العلاقة $E = E'^0 - 0.03\, Log|Zn^{2+}|$ نجـد :

$$E = E'^0 - 0.03\, pK'_s - 0.03\, Log\alpha_{Zn(OH)} - 0.03\, Log|S^{2-}|_t$$

بمطابقة هذه العلاقة الأخيرة مع العلاقة $E = E'^0 - 0.03\, Log|S^{2-}|_t$ نجد :

$$E = E'^0 \quad - 0.03\ pK'_s - 0.03\ \text{Log}\alpha_{Zn(OH)}$$

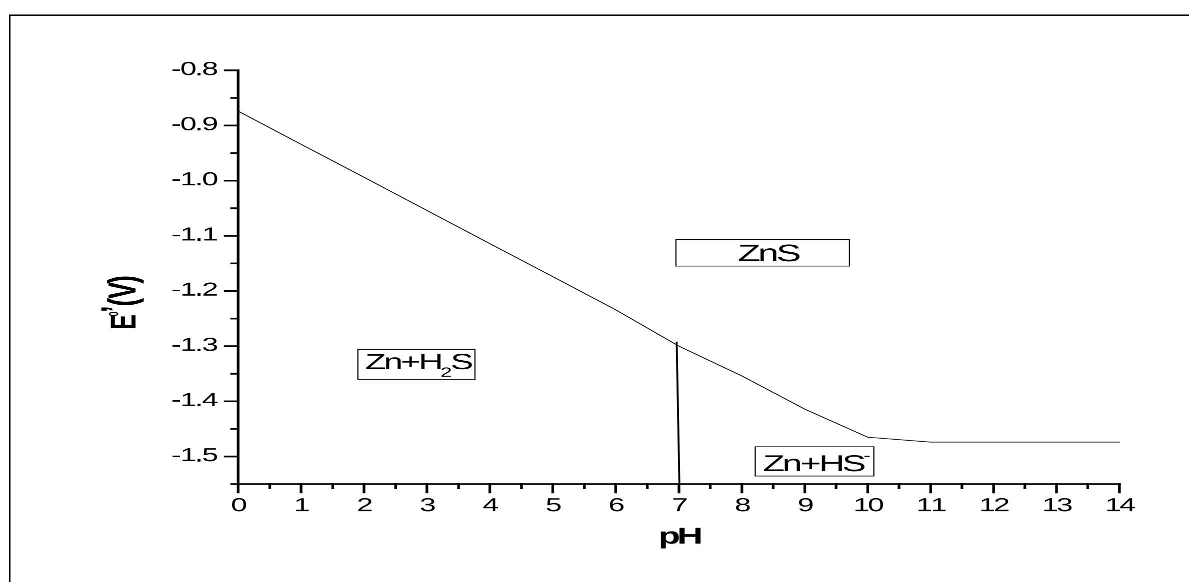
نعلم أن :

$$pK'_s = pK_s \quad - \text{Log}\alpha_{Zn(OH)} \quad - \ \text{Log}\alpha_{S(H)}$$

إذن يمكننا كتابة :

$$E^{0'} = E^0 \quad - 0.03pK_s \quad - 0.03\ \text{Log}\alpha_{S(H)}$$

إنطلاقا من هذه العلاقة الأخيرة ، تحصلنا على مخطط تغيرات الكمون القياسي الظاهري بدلالة الـ pH , كما هومبين في الشكل (5.II)



الشكل5. II : تغيرات الكمون القياسي الظاهري للزوج ZnS/ Zn بدلالة الـ pH.

من خلال الشكل (5.II) نستخلص أنه في الأوساط القاعدية يسهل أكسدة الزنك Zn إلى شوارد Zn^{2+} التي تتفاعل مع HS^- لتشكيل الراسب ZnS.

II.2. 4- التحليل الكيفي لمحلول يحتوي على الكبريتيد والأيونات $S_2O_3^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}$

للكشف على هذه الأيونات في المحلول نتبع الخطوات التالية [II.5]:

1 - **تعيين الكبريتيد (S^{2-}) وفصله** : نضيف 1ملل من محلول نتروبروسيد الصوديوم الى 1 ملل من المحلول المدروس, ظهو اللون الأحمر- البنفسجي يدل على وجود الكبريتيد الذي نقوم بفصله على شكل راسب CdS وذلك بإضافة قليل من كاربونات الكادميوم $CdCO_3$ الصلبة الى 2-3 ملل من المحلول المدروس ونقوم بالرج , ثم نفصل الراسب بالترشيح بحيث نحصل على الراشح (filtrat) الذي يحتوي على الأيونات $S_2O_3^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}$.

2 - **تعيين الثيوكبريتات ($S_2O_3^{2-}$)**: نأخذ قسم من الراشح ونضيف إليه حمض HCl تركيزه 2N ثم نقوم بالتسخين, تشكل تعكير(trouble) أبيض أو مصفر (كبريت) دليل على وجود الثيوكبريتات.

3 - **تعيين SO_3^{2-} و SO_4^{2-}** : نضيف للقسم المتبقي من الراشح محلول كلوريد السترونتيوم $SrCl_2$ حتى حدوث الترسيب التام لـ SO_3^{2-} و SO_4^{2-} على شكل $SrSO_4$ و $SrSO_3$, ثم نقوم بغسل الرواسب جيدا وهذا لنزع أيونات $S_2O_3^{2-}$ ثم نعالج هذه الرواسب بـ 2ملل من الماء المقطر ونقسم المحلول الى قسمين.

a- تعيين SO_3^{2-} : نضيف لقسم من المحلول محلول HCl تركيزه 2N ونظيف قطرة قطرة محلول I_2 , تغير اللون يدل على وجود SO_3^{2-}.

b- تعيين SO_4^{2-} : نضيف للقسم المتبقي من المحلول محلول $BaCl_2$ فيتشكل الراسب الشحيح الذوبان $BaSO_4$ ثم نضيف محلول (2N)HCl بفائض, في حالة عدم انحلال الراسب فهذا يدل على وجود الكبريتات SO_4^{2-}.

II.3- كهرو كيمياء الكبريتيد

أكسدة الكبريتيد كهروكيميائيا في الغالب تجري بطريقة معقدة لأنها تؤدي الى عدة نواتج هي بدورها تستطيع أن تتفاعل كيميائيا و/أو كهروكيميائيا[II.6] .

II.3. 1- أكسدة الكبريتيد

يمكن أكسدة الكبريتيد عن طريق المؤكسدات الكيميائية لكن ناتج الأكسدة يختلف من مؤكسد الى آخر, فعلى سبيل المثال أكسدة الكبريتيد بواسطة النترات NO_3^- الى كبريت أصعب ترموديناميكيا من أكسدته الى كبريتات [II.7] ,لكن التفاعل الحادث هو تشكل الكبريت نظرا

لأن تفاعل الأكسدة الى كبريتات بطيء حركيا, أما باستعمال مؤكسدات نشطة مثل MnO_4^- و Cl_2 فإنه يمكن أكسدة الكبريتيد الى كبريتات[II. 8].

بالإضافة لاستعمال المؤكسدات الكيميائية لأكسدة الكبريتيد يمكن استعمال الطاقة الكهربائية لأكسدة الكبريتيد و ذلك بتطبيق كمون أو تيار كهربائي لأكسدة الكبريتيد على بعض الأقطاب التي تسمح بذلك مثل الذهب [II. 9 – 11] ، و البلاتين [II. 12,13] ، أكاسيد المعادن المختلطة (MMO) [II. 6] .

هذه الاكسدة تكون مباشرة أي أن الكبريتيد يؤكسد على سطح القطب المصعدي أو غير مباشرة بمعني أن الكبريتيد يؤكسد بمؤكسد قوى ينتج كهروكيميائيا عند القطب المصعدي مثل انتاج المؤكسد Cl_2 من خلال أكسدة Cl^- على المصعد .

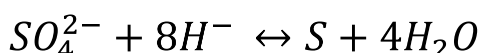
الاكسدة الكهربائية للكبريتيد يمكن أن تؤدي الى عدة نواتج (كبريت ، كبريتات ، ثيوكبريتات ، سلفيت ،متعدد الكبريتيد ... الخ) حسب ظروف التفاعل

II.3. 2- التفاعلا ت الكهروكيميائية المرتبطة بالكبريتيد

كهرو أكسدة الكبريتيد في الغالب تؤدي الى عدة نواتج هي بدورها يمكن أن تحدث لها تفاعلات أكسدة –ارجاع ، لذا عرض الباحثان THOMPSON، KELSALL [II. 14] التفاعلات الكهروكيميائية المرتبطة بالكبريتيد و قد تم تصنيفها في ثلاثة أنظمة.

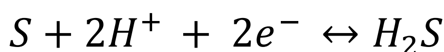
a- النظام $S.H_2O$ المستقر ترموديناميكيا :

$$SO_4^{2-} + 8H^- \leftrightarrow S + 4H_2O$$



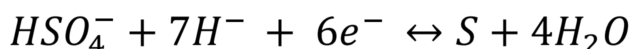
$$E = 0.3525 - 0.078\log pH + 0.0099\log|SO_4^{2-}|$$

$$S + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2S$$

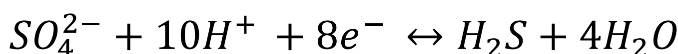


$$E = 0.144 - 0.0591\mathrm{pH} - 0.0296\log|H_2S|$$

$$HSO_4^- + 7H^- + 6e^- \leftrightarrow S + 4H_2O$$



$$E = 0.3329 - 0.0690\mathrm{pH} + 0.0098\log|HSO_4^-|$$



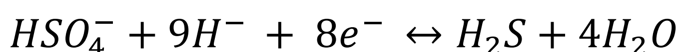
$$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \leftrightarrow H_2S + 4H_2O$$

$$E = 0.3005 - 0.0739\text{pH} + 0.0074\log\frac{|SO_4^{2-}|}{|H_2S|}$$



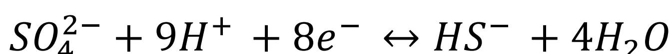
$$S + H^+ + 2e^- \leftrightarrow HS^-$$

$$E = -0.0624 - 0.0296\text{pH} - 0.0296\log|HS^-|$$



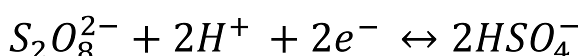
$$HSO_4^- + 9H^- + 8e^- \leftrightarrow H_2S + 4H_2O$$

$$E = 0.2858 - 0.0666\text{pH} + 0.0074\log\frac{|HSO_4^-|}{|H_2S|}$$



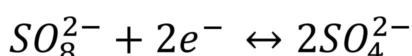
$$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- \leftrightarrow HS^- + 4H_2O$$

$$E = 0.2488 - 0.0666\text{pH} + 0.0074\log\frac{|SO_4^{2-}|}{|HS^-|}$$



$$S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2HSO_4^-$$

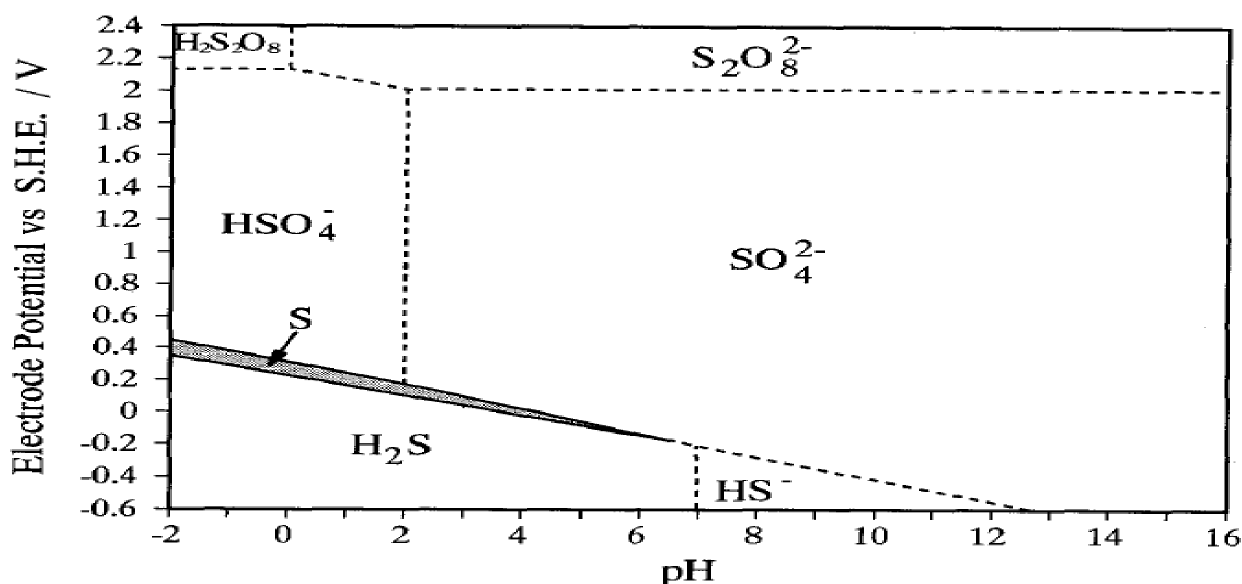
$$E = 2.0813 - 0.059\text{pH} + 0.0296\log\frac{|S_2O_8^{2-}|}{|HSO_4^-|^2}$$



$$SO_8^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$$

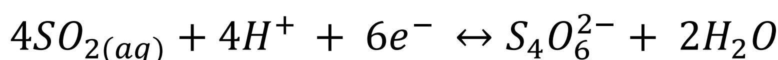
$$E = 1.9633 + 0.0296\log\frac{|S_2O_8^{2-}|}{|SO_4^{2-}|^2}$$

إمكانية حدوث هذه التفاعلات ترموديناميكيا مرتبط بالكمون و قيمة *pH* المحلول ،لذا انطلاقا من حسابات ترموديناميكية باستعمال قيم طاقة جيبس*(Gibs)* لتشكيل الأصناف الكيميائية في النظام $S.H_2O$ عند درجة حرارة *T=298 K* , قام *KELSALL* و *THOMSON* بإنشاء المنحنيات *E-pH* , الشكل (6. II) يوافق النظام $S.H_2O$ المستقر ترموديناميكا.



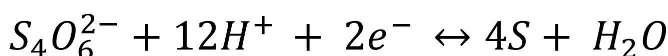
الشكل 6.II : مخطط *E-pH* للنظام $S.H_2O$ عند درجة حرارة $298.15\ K$ [II.14] .

b- النظام $S.H_2O$ الشبه مستقر *(métastable)* ترموديناميكيا و الذي يستثني تشكـــل الصنف *S(VI)* .



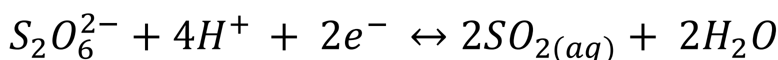
$$4SO_{2(aq)} + 4H^+ + 6e^- \leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2H_2O$$

$$E = 0.5074 - 0.0394\text{pH} + 0.0098\log\frac{|SO_{2(aq)}|^4}{|S_4O_6^{2-}|}$$



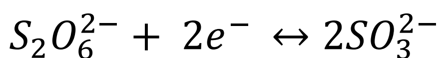
$$S_4O_6^{2-} + 12H^+ + 2e^- \leftrightarrow 4S + H_2O$$

$$E = 0.4155 - 0.071\text{pH} + 0.0059\log|S_4O_6^{2-}|$$



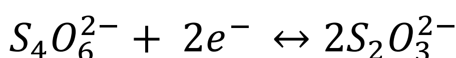
$$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2SO_{2(aq)} + 2H_2O$$

$$E = 0.5689 - 0.1183\text{pH} + 0.0296\log\frac{|S_2O_6^{2-}|}{|SO_{2(aq)}|^2}$$



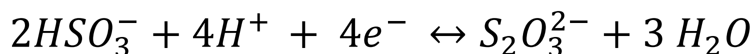
$$S_2O_6^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2SO_3^{2-}$$

$$E = 0.0373 + 0.0296\log\frac{|S_2O_6^{2-}|}{|SO_3^{2-}|^2}$$



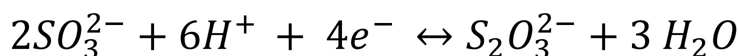
$$S_4O_6^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-}$$

$$E = 0.798 + 0.0296 \log \frac{|S_4O_6^{2-}|}{|S_2O_3^{2-}|^2}$$



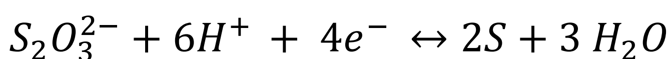
$$2HSO_3^- + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow S_2O_3^{2-} + 3\,H_2O$$

$$E = 0.4527 - 0.0591\text{pH} + 0.0296 \log \frac{|HSO_3^-|}{|S_2O_3^{2-}|^2}$$



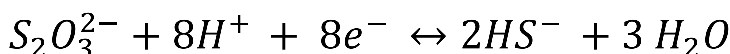
$$2SO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \leftrightarrow S_2O_3^{2-} + 3\,H_2O$$

$$E = 0.6663 - 0.0887\text{pH} + 0.0148 \log \frac{|S\quad O_3^{2-}|^2}{|S_2O_3^{2-}|}$$



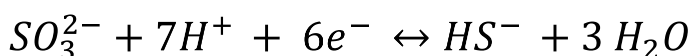
$$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2S + 3\,H_2O$$

$$E = 0.4994 - 0.0887\text{pH} + 0.0148 \log|S_2O_3^{2-}|$$



$$S_2O_3^{2-} + 8H^+ + 8e^- \leftrightarrow 2HS^- + 3\,H_2O$$

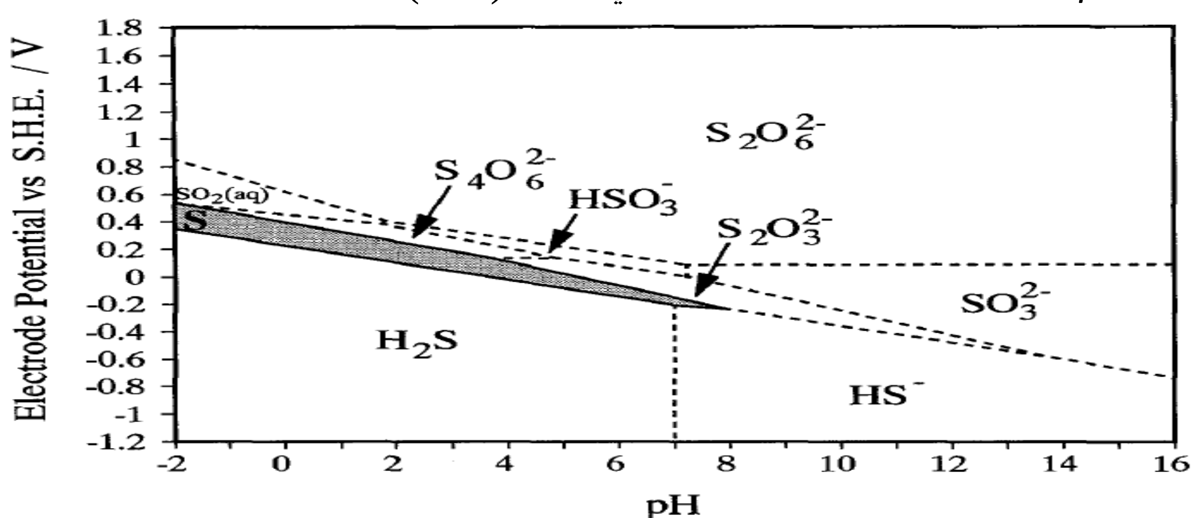
$$E = 0.2185 - 0.0591\text{pH} + 0.007 \log \frac{|S_2O_3^{2-}|}{|HS^-|^2}$$



$$SO_3^{2-} + 7H^+ + 6e^- \leftrightarrow HS^- + 3\,H_2O$$

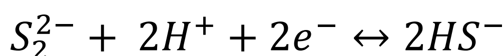
$$E = 0.3677 - 0.069\text{pH} + 0.0098 \log \frac{|SO_3^{2-}|}{|HS^-|}$$

المخطط *E-pH* الموافق لهذه التفاعلات ممثل في الشكل (7. II)



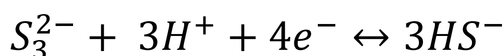
الشكل 7.II : مخطط *E-pH* للنظام $S.H_2O$ الشبه مستقرعند درجة حرارة عند *298.15K*(استثناء تشكل الصنف *S(VI)*) [II. 14] .

c - النظام $S. H_2O$ الشبه مستقرترموديناميكيا, والذي يستثني الأصناف التي لها عدد أكسدة> 0



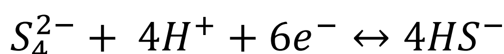
$S_2^{2-} + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2HS^-$

E= 0.2871 - 0.0591 pH + 0.0296 log $\frac{|S_2^{2-}|}{|HS^-|^2}$



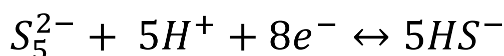
$S_3^{2-} + 3H^+ + 4e^- \leftrightarrow 3HS^-$

E= 0.0970 - 0.0444 pH + 0.0149 log $\frac{|S_3^{2-}|}{|HS^-|^3}$



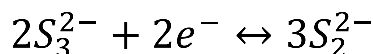
$S_4^{2-} + 4H^+ + 6e^- \leftrightarrow 4HS^-$

E= 0.0359 - 0.0394 pH + 0.0099 log $\frac{|S_4^{2-}|}{|HS^-|^4}$



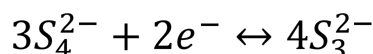
$S_5^{2-} + 5H^+ + 8e^- \leftrightarrow 5HS^-$

E= 0.0071 - 0.0370 pH + 0.0074 log $\frac{|S_5^{2-}|}{|HS^-|^5}$



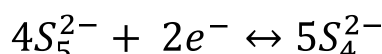
$2S_3^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 3S_2^{2-}$

E= -0.4731 - 0.0887 log$|S_2^{2-}|$ + 0.0591 log$|S_3^{2-}|$



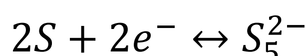
$3S_4^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 4S_3^{2-}$

E= -0.4529- 0.1183 log$|S_3^{2-}|$ + 0.0887 log$|S_4^{2-}|$



$4S_5^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 5S_4^{2-}$

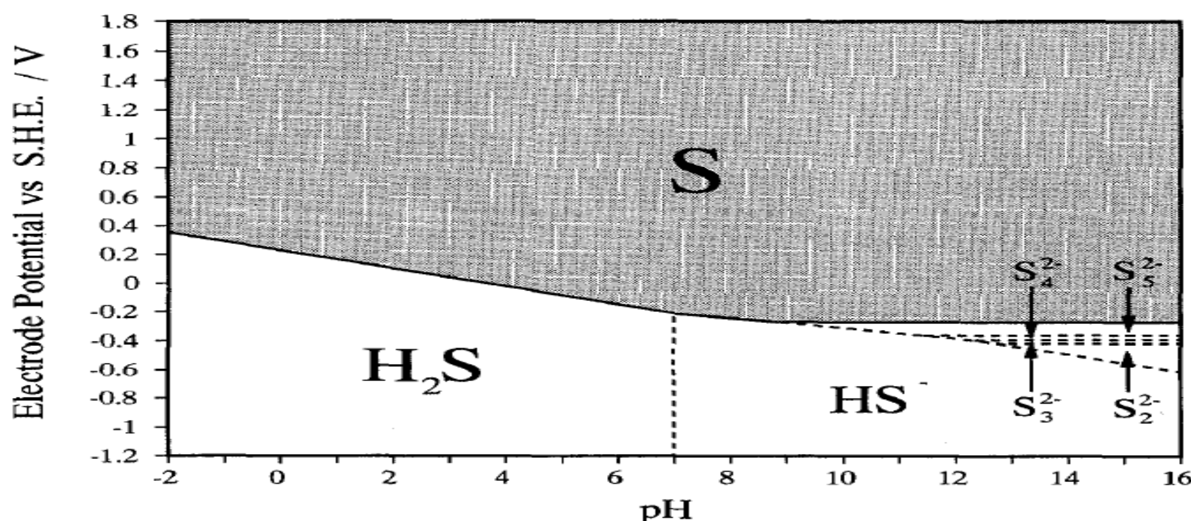
E= -0.426 - 0.1479 log$|S_4^{2-}|$ + 0.1183 log$|S_5^{2-}|$



$2S + 2e^- \leftrightarrow S_5^{2-}$

E= - 0.3405 - 0.0296 log$|S_5^{2-}|$

مخطط E-pH الموافق لهذه التفاعلات ممثل في الشكل (II .8).



الشكل 8. II : مخطط E-pH للنظام $S.H_2O$ الشبه مستقر عند 298.15K

(استثناء الأصناف ذات عدد الأكسدة> 0) [II. 14] .

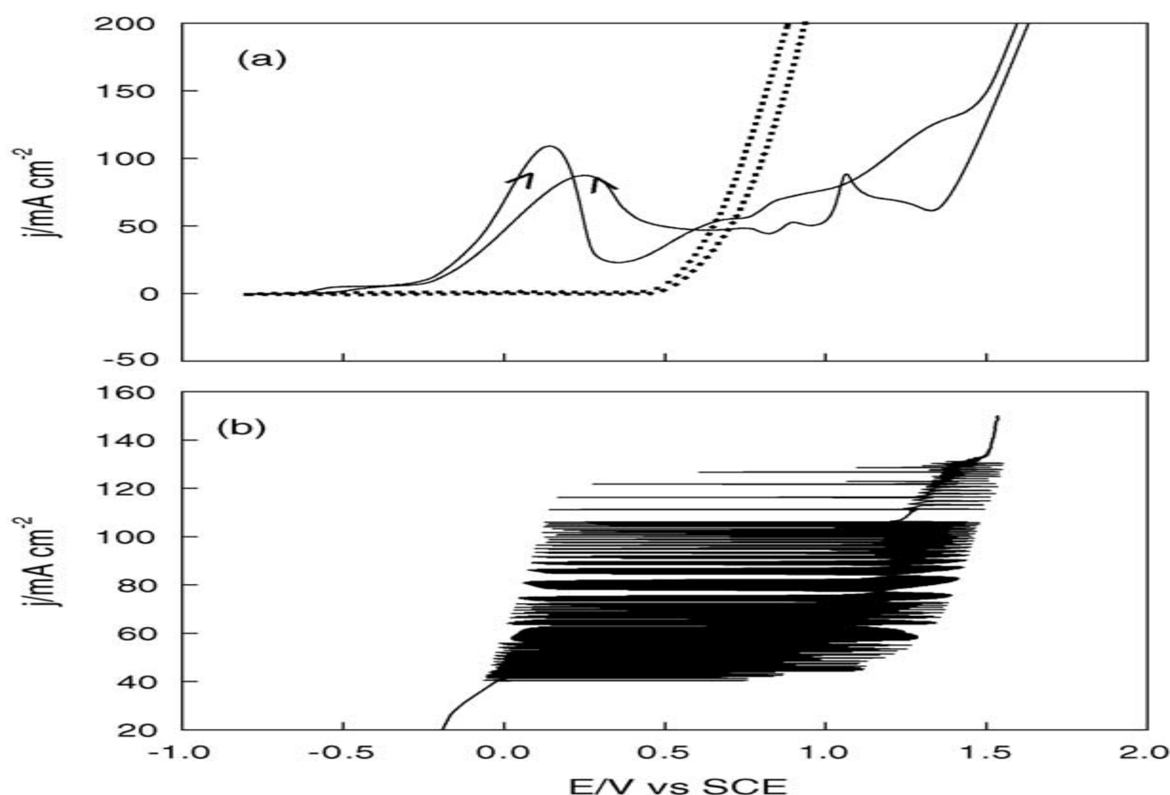
1.3.II- كهروأكسدة الكبريتيد باستعمال الأقطاب الأنودية

خلال دراسة كهرو أكسدة الكبريتيد نتحقق أولا من أن القطب يسمح بأكسدة الكبريتيد, ثم فيما بعد نقوم بدراسة العوامل المؤثرة على عملية الأكسدة مثل درجة الحرارة ,تركيز الكبريتيد , كثافة التيار الكهربائي ....الخ.

a) **إمكانية الكهروأكسدة** : دراسة إمكانية أكسدة الكبريتيد على قطب معين تتم في الغالب بمقارنة الفولطاموغرام الدوري (voltamogramme cyclique) لمحلول الكبريتيد والفولطاموغرام الدوري لمحلول مرجعي.

عند دراسة إمكانية أكسدة الكبريتيد على قطب أكسيد المعدن المختلط $Ti/Ta_2O_5 - IrO_2$ تمت المقارنة بين محلول الكبريتيد (Na_2S) و محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بنفس التركيز كما هو موضح في الشكل(a.9. II) .

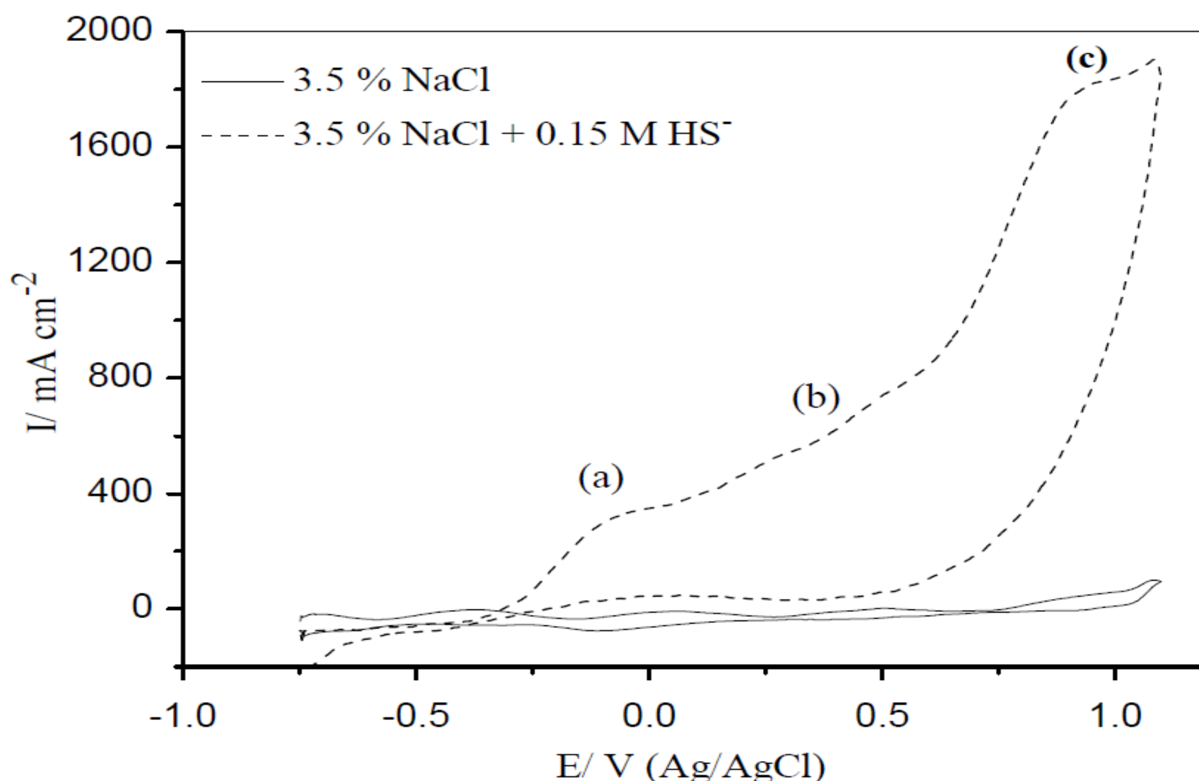
نلاحظ في فولطاموغرام هيدروكسيد الصوديوم أن التيار يبدأ في الزيادة عند كمون $0.5V/ECS$, بينما نلاحظ في فولطاموغرام الكبريتيد قبل هذه القيمة بداية زيادة في التيارعند $-0.65V/ECS$ و ظهور قمة كبيرة متمركزة عند $0.1V/ECS$ مما يدل على أكسدة الكبريتيد على القطب $Ti/Ta_2O_5 - IrO_2$.



الشكل II .9 : (a) الفولطا موغرامين الدوريين لمحلول Na_2S 1 M (خط متواصل) ومحلول NaOH 1M (خط متقطع) وفق سرعة مسح كموني $20\ mV/s$ (b) الفولطاموغرام الغلفاني الخطي لمحلول Na_2S 1 M وفق سرعة مسح غلفاني $20\mu A/s$ [II.6] .

بالنسبة لقطب البلاتين إمكانية أكسدة الكبريتيد تم التحقق منها بمقارنة محلول NaCl تركيزه 3.5% و محلول (HS^- 0.15M + NaCl 3.5%)كما يوضح الشكل(II .10).

في فولطاموغرام المحلول NaCl لا نلاحظ زيادة واضحة في التيار خلال مسح الكمون, بينما نلاحظ في فولطاموغرام المحلول (HS^- 3.5% NaCl+0.15 M) خلال مسح الكمون ظهور قمم و زيادة معتبرة في التيار مما يدل على أكسدة الكبريتيد(HS^-) .



الشكل II .10 : الفولطاموغرامين الدوريين لمحلول $NaCl$ 3.5 % (——) و محلول (3.5% NaCl+0.15 M HS^{-}) (----) وفق سرعة مسح للكمون $10\ mV/s$ و درجة حرارة 25 °C[II.13].

b) **نواتج الكهروأكسدة و الظواهر المرافقة لها :** في الغالب النواتج [II.9 – 13] هي الكبريت , متعدد الكبريتيد و الكبريتات.

الكبريت ينتج مباشرة عن أكسدة الكبريتيد ويكو ن على عدة أشكال:

- ممتز على سطح القطب
- طبقة ملتصقة على القطب تساهم في انقاص مردود الأكسدة.
- طبقات غيرملتصقة.

متعدد الكبريتيد ينتج من أكسدة الكبريتيد مباشرة ومن الانحلال الكيميائي للكبريت المتشكل.
تشكل الكبريتات يمكن أن يأتي من أكسدة الكبريتيد أو أكسدة الكبريت.

بالنسبة لبعض الأقطاب" التشكل- الانحلال" الدوري للكبريت يؤدي الى اهتزازات كمونية كما هو مبين في الشكل (b.8. II) , هذه الاهتزازات تنقص من عمر القطب (duré de vie).
الثيوكبريتات والسلفيت يتشكلان ثم يختفيان متحولين الى كبريتات[II.14] لأنهما غير مستقران خاصة في الأوساط القاعدية.

c) **تأثير الحرارة :** زيادة درجة الحرارة تزيد في نسبة تفاعل أكسدة الكبريتيد والتفاعلات المرافقة [II. 13] , كما تساهم في زيادة الاهتزازت الكمونية [II. 6] مما يعني التأثير السلبي على القطب.

d) **تأثير التركيز الابتدائي للكبريتيد** : زيادته تزيد في نسبة التفاعلات الحادثة والاهتزازات الكمونية.

e) **كثافة التيار الكهربائي** : زيادة كثافة التيار تزيد في مردود الأكسدة , لكن يجب تطبيق تيار مناسب من الناحية الاقتصادية.

4.II- خطورة الكبريتيد

تكمن خطورة الكبرتيد في تحوله الى غاز الكبريتيد الذي له الآثار السلبية التالية:

- الرائحة الكريهة.
- تهيج العينين
- فقدان الوعي
- غاز سام عند عتبة تتراوح بين 3 ppm و 5ppm حيث عند كمية 200 ppm يؤدي الى الموت بالاختناق في أقل من ساعة [II.15].
- ضار للبيئة وخاصة الكائنات الحية.
- تآكل المعادن والخرسانة.

5.II- مصادر التلوث بالكبريتيد

هناك العديد الأنشطة الصناعية الملوثة للبيئة بالكبريتيد نذكر منها [II.16] :

- **صناعة الدبــاغة** : تتم هـذه الصناعة وفقا لعدة عمليات من بينها عملية "ازالةالشعر– التجبير"التي تستخدم فيها الكبريتيدات غيرالعضوية (Na_2S أو NaHS) و

الجير لإزالة الشعر وطبقة الجلد الخارجية , هذه العملية ينتج عنها سوائل محتوية على الكبريتيد في تدفقات المياه المستعملة.

- **صناعة الورق** : ينتج التلوث بالكبريتيد خلال عملية " كرافت" التي يستعمل فيه السائل الأبيض ($NaOH + Na_2S$) لحل (dissoudre) المواد الخشبية الجافة المستعملة في صناعة الورق.
- **الصناعة البترولية :** ينتج التلوث با لكبريتيد خلال عملية التكرير.

6.II- معالجة التلوث بالكبريتيد

تتم معالجة التلوث الناتج عن الكبريتيد بطرق عديدة , من بينها:

- **الأكسدة عن طريق الأكسجين في وجود محفز:** في وجود محفز(ملح معدني ثنائي,هيدروكينون , الكاربون المنشط أو أسود الكاربون) تتم أكسدة الكبريتيد بأوكسجين الهواء الى ثيوكبريتات , سلفيت أو حتى كبريتات. المحفز الأكثر استعمالا هو كبريتات المنغيز الذي يجب اذابته أولا في الماء قبل اضافته للنفايات السائلة المحتوية على الكبريتيد.

- **الأكسدة بالمركبات البيروكسيدية** : البيروكسيدات مثل بيروكسيد الهيدروجين وحمض البيروكسي لها تطبيق واسع في معالجة النفايات السائلة وتعتبر حل بسيط وملائم للبيئة. اضافات بسيطة لبيروكسيد الهيدروجين في النفايات السائلة يسمح بتحطيم الكبريتيدات الى كبريتات (وسط قاعدي) أو الكبريت الكلويدي (وسط حامضي) وفق التفاعلات التالية:



$$S^{2-} + 4\,H_2O_2 \longrightarrow SO_4^{2-} + 4H_2O$$



$$H_2S + H_2O_2 \longrightarrow 1/8\ S_8 + 2H_2O$$

- **الترسيب باستعمال الأملاح المعدنية :** يمكن ترسيب الكبريتيد باستعمال أيونات الزنك أو الحديد على شكل حمآت (boues) يتم التخلص منها فيما بعد. الترسيب بأيونات الحديد يستعمل في معالجة الكبريتيد الناتج عن الصناعات البترولية [II.17] .

- **الأكسدة البيولوجية :** تتم عن طريق بكتيريا لها خواص بيومؤكسدة عن طريق انتاجها الانزيمي مثل بكتيريا الثيوباسيليس(thiobacillus) التي تنتج أنزيم ثيو كسيداز(thioxidase) .

الفصـــــــل III

الجـــانب التـطبيـقـي

كهروأكسدة الكبريتيد على قطب البلاتين

و

كهروترسيبه بالإنحلال الأنودي لمعدن

III .1- كهروأكسدة الكبريتيد على قطب البلاتين

III .1.1- دراسة إمكانية الكهروأكسدة باستخدام الفولطامتري الدورية

III .1.1.1 - طريقة العمل التجريبي

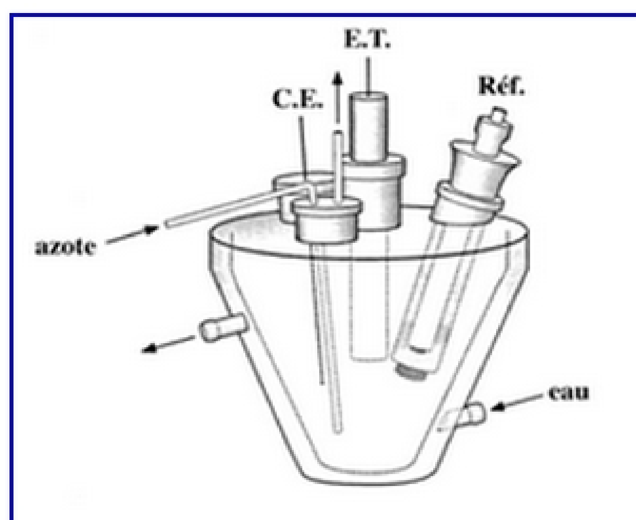
نحضرالمحلولين التاليين :

- 100 ملل من محلول KCl ذو تركيز 0 .2 M .
- 100 ملل من محلول (KCl 0.2M , Na_2S 0 .01 M)

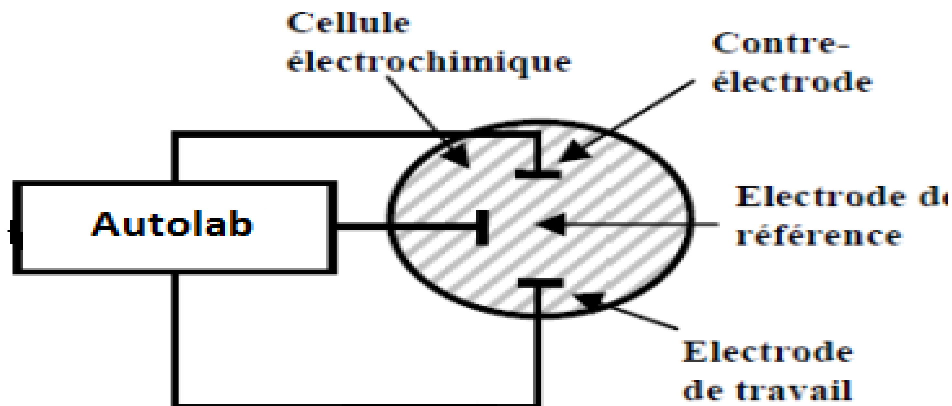
نقوم بدراسة هذين المحلولين عن طريق الفولطامتري الدورية (voltamétrie cyclique) باستعمال جهاز autolab 30 وخلية كهروكيميائية (الشكل1.III) ذات ثلاثة أقطاب: قطب العمل (Pt) , قطب ثانوي (Pt) و قطب مرجعي (Ag /AgCl(sat, الشكل (2.III) يبين مخطط التركيب التجريبي المستعمل في الفولطامتري الدورية.

نضع في كل مرة المحلول المراد دراسته في الخلية ثم نقوم بمسح مجال الكمون [- 0.75V, 1.2 V] ذهابا و إيابا بسرعة 50 mV/sec .

في نهاية التجربة نحصل على الفولطاموغرام الدوري للمحلول KCl 0.2M و المحلول (KCl 0.2M ,Na_2S 0 .01 M) كما هو موضح في الشكل (3.III).

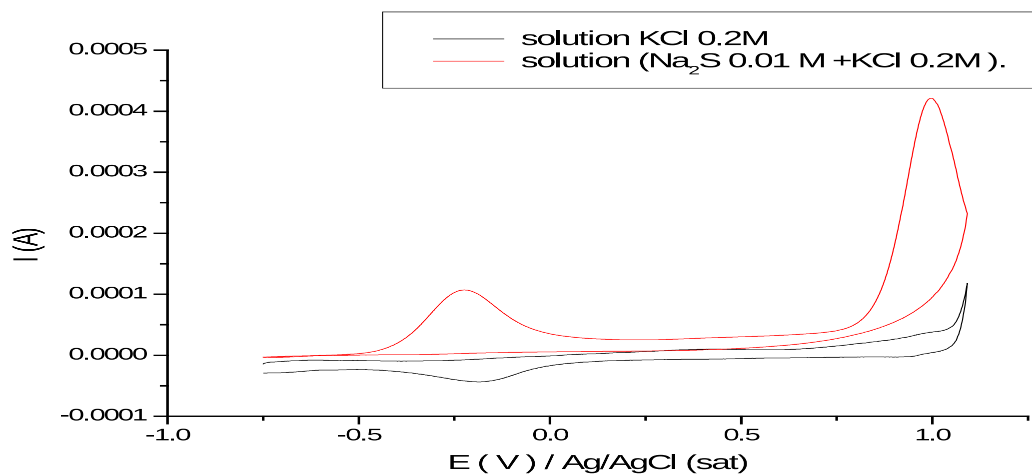


الشكل 1.III: خلية كهروكيميائية ذات ثلاثة أقطاب.



الشكل 2.III: مخطط التركيب التجريبي المستخدم في الفولطامتري الدورية

III. 2.1.1 – نتائج ومناقشة



الشكل 3.III : الفولطا موغرامين الدوريين لمحلول KCl 0.2 M و محلول (Na_2S 0 .01 M+ KCl 0.2 M) على قطب البلاتين وفق سرعة مسح 50 mV/sec.

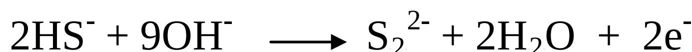
من خلال الشكل (3.III) نلاحظ في فولطاموغرام محلول KCl أن زيادة التيار عند مسح الكمون ذهابا ضئيلة أو معدومة, بينما في فولطاموغرام محلول (Na_2S + KCl) نلاحظ زيادة واضحة للتيار وظهور قمتين عند -0.25 V(Ag /AgCl) و 1 V(Ag /AgCl).

هاتين القمتين والزيادة في التيار تـدل على أكسـدة الكبـريتيد (HS^-) كهروكيميائيـا وحسـب المرجع [II.13] فإن القمة الأولـى يمكن أن تكون موافقـة لتشكـل كبـريتيد البلاتيـن PtS

ومتعدد الكبريتيد (polysulfures) حسب التفاعلات التالية:

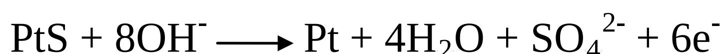


$$Pt + HS^- + OH^- \longrightarrow PtS + H_2O + 2e^-$$



$$2HS^- + 9OH^- \longrightarrow S_2^{2-} + 2H_2O + 2e^-$$

أما القمة الثانية فيمكن أن تكون موافقة لتشكل الكبريتات نتيجة أكسدة كبريتيد البلاتين والكبريت المتوضع حسب التفاعلات التالية:



$$PtS + 8OH^- \longrightarrow Pt + 4H_2O + SO_4^{2-} + 6e^-$$



$$S + 8OH^- \longrightarrow 4H_2O + SO_4^{2-} + 6e^-$$

كما نلاحظ أ ن بدايـة زيادة التيار في فولطـاموغرام المحلول (Na_2S + KCl) في جـوار -4 V(Ag /AgCl) , موافـق لمخطـط E-pH المنجـزمن طـرف الباحثـــان KELSALL و THOMPSON [II. 14] و الممثل في الشكل (II .8).

III. 2.1- نواتج الكهروأكسدة و تأثير العوامل التجريبية

III. 1.2.1 - طريقة العمل التجريبي

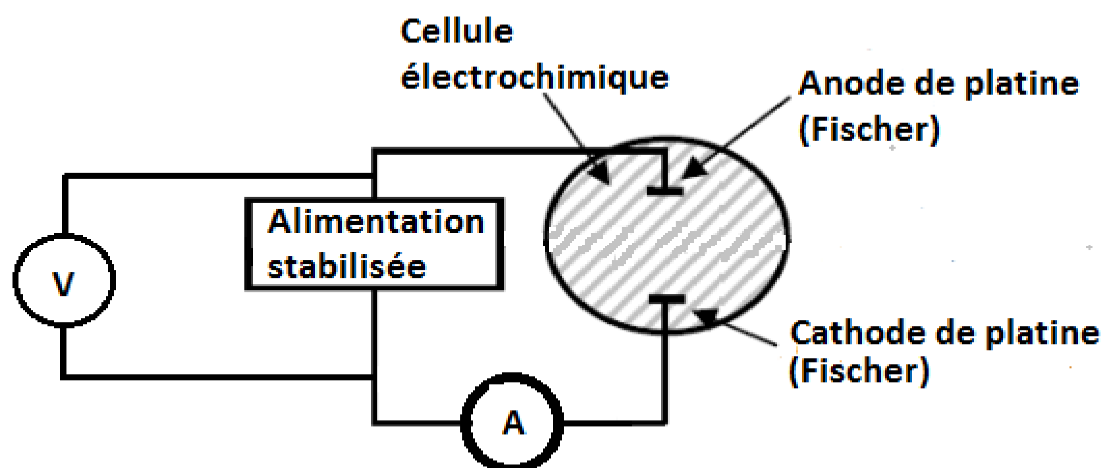
لإجـراء هذه الدراسـة نستعمل التـركيب التجريبـي الممثـل تخطيطيـا في الشـكـل (4.III) و المكون من :

- جهاز للتغذية المستقرة بالتيار المستمر(alimentation stabilisée) .
- فولطامتر(V) لقياس الكمون.
- أومبيرمتر(A) لقياس التيار.
- خلية تحليل كهربائي (بيشر سعته 250 ملل) وقطبي فيشرمن البلاتين(الشكل5.III)

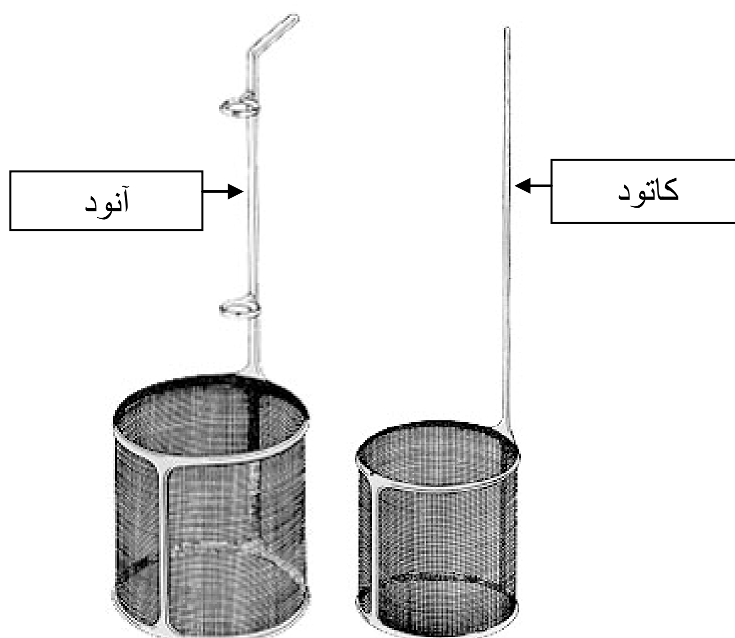
نقوم بوضع 200 ملل من محلول Na_2S 0.01 M في خلية التحليل الكهربائي خـلال كـل تجربة نريد اجرائها ونقوم بدراسة تغيرات التيار الكهربائي بدلالة تغير الكمون المطبق بين القطبين (الفولطامتري الخطية) أو تثبيت الكمون المطبق عند قيمـة معينة ونقـوم بتسجيـل تغيرا ت التيار الكهربائي بدلالة الزمن (الكرونوأمبيرومتري) خلال مـدة معينة من التحليـل الكهربائي .

بالنسبة لنواتج كهروأكسدة الكبريتيد نستعمل طريقة التحليل الكيفي لمحلول[II.5] يحتوي على الكبريتيد HS^- و الأيونات:الثيوكبريتات$S_2O_3^{2-}$, السلفيت SO_3^{2-} و الكبريتات SO_4^{2-}.
هذه الطريقة موضحة في الفصل الثاني.

حساب مردود كهروأكسدة الكبريتيد يتم بالتحليل الكمي (المعايرة الحجمية اللونية لمحلول الكبريتيد القاعدي بمحلول حمض HCl) للكبريتيد قبل وبعد الأكسدة الكهروكيميائية.



الشكل 4.III : مخطط التركيب التجريبي المستخدم في دراسة تغير الكمون بدلالة التيار أو تغير التيار بدلالة الزمن عند كمون ثابت.



الشكل 5.III : أقطاب فيشر البلاتينية المستخدمة في التجارب.

III. 1.2.1 .1- تأثير الكمون المطبق

a -**التجربة الأولى** : نقوم من خلالها بتسجيل التيا ر الكهربائي خلال تغيير الكمون المطبق بين القطبين (0.1 V/10 sec) في عملية التحليل الكهربائي لـ : 200 ملل من محلول Na_2S تحت الشروط التجريبية التالية :

- ❖ التركيز الابتدائي لمحلول كبريتيد الصوديوم : 0.01 M
- ❖ pH (المحلول) : 12
- ❖ درجة الحرارة : 23 C°

b- **التجربة الثانية :** نقوم بالتحليل الكهربائي لمحلول الكبريتيد عند الكمونات 1.5V, 2V, 2 .5 , 3 V تحت الشروط التالية :

- ❖ التركيز الابتدائي لمحلول كبريتيد الصوديوم : 0.01 M
- ❖ pH(المحلول) : 12
- ❖ درجة الحرارة : 23 C°
- ❖ مدة التحليل الكهربائي : 30 mn

محلول كبريتيد الصوديوم المدروس يستبدل بمحلول جديد كلما غيرنا الكمون المطبق بين القطبين.
عند كل كمون مطبق في خلية التحليل الكهربائي نسجل تغيرات التيار تبعا لتغير الزمن, فنحصل في النهاية على منحنيات تغيرات التيار بدلالة الزمن الممثلة في الشكل (7.III) والتي باجرا ء حساب تكاملي عليها باستعمال البرنامج المعلوماتي لرسم المنحنيات origine 7 نحصل على كمية الكهرباء المارة في المحلول خلال مدة التحليل الكهربائي (30 mn), وهذا يمكننا من الحصول على منحنى تغيرات كمية الكهرباء المارة في المحلول بدلالة الكمون المطبق كما يوضح الشكل (8.III).

بعد نهاية التحليل الكهربائي لمحلول كبريتيد الصوديوم عند الكمون المطبق , نقوم بالتحليل الكيفي لتعيين نواتج كهرو أكسدة الكبريتيد.

عند الانتهاء من كل عملية تحليل كهربائي لمحلول الكبريتيد عند الكمون المطبق نقوم بحساب مردود أكسدة الكبريتيد على قطب البلاتين , في النهاية نحصل على تغيرات مردود الأكسدة بدلالة الكمون المطبق كما يوضح الشكل (9.III).

III. 1.2.1 .2- تأثير التركيز الابتدائي للكبريتيد

نقوم بالتحليل الكهربائي لمحاليل كبريتيد الصود يوم ذات التراكيز: M 0.005, M 0.01, M 0.02 و M 0.04

تحت الشروط التالية :

- الكمون المطبق : 3 V
- درجة الحرارة : 23 C°
- مدة التحليل الكهربائي : 30 mn

خلال كل عملية تحليل كهربائي نقوم بتسجيل تغيرات التيار تبعا لتغير الزمن مما يمكننا في الأخيرالحصول على منحنى تغير التيار بدلالة الزمن عند كل تركيزابتدائي لمحلول الكبريتيد كما هو مبين في الشكل (10.III) و باجراء حساب التكاملي لهذه المنحنيات باستعمال البرنامج المعلوماتي لرسم المنحنيات origine 7 نحصل على كمية الكهرباء المارة في المحلول خلال مدة التحليل الكهربائي (30 mn), وهذا يمكننا من الحصول على منحنى تغيرات كمية الكهرباء المارة في المحلول بدلالة التركيز الابتدائي لمحلول الكبريتيد كما يوضح الشكل (11.III).

عند الانتهاء من كل عملية تحليل كهربائي لمحلول الكبريتيد عند تركيز معين نقوم بحساب كمية الكبريتيد المؤكسدة (المنزوعة) على قطب البلاتين , في النهاية نحصل على تغيركمية الكبريتيد المنزوعة بدلالة التركيزالابتدائي لمحلول الكبريتيد كما يوضح الشكل (12.III).

III. 1.2.1 .3- تأثير الحرارة

نقوم بالتحليل الكهربائي لمحلول الكبريتيد عند درجات الحرارة 23 °C, 34 °C, 45 °C, 56 °C تحت الشروط التالية :

- الكمون المطبق : 3 V
- التركيز الابتدائي لمحلول الكبريتيد : 0.01 M
- pH(المحلول) : 12
- مدة التحليل الكهربائي : 30 mn

خلال كل عملية تحليل كهربائي نقوم بتسجيل تغيرات التيار تبعا لتغير الزمن مما يمكننا في الأخير الحصول على منحنى تغير التيار بدلالة الزمن عند كل درجة حرارة كما هو موضح في الشكل (13.III) و باجراء الحساب التكاملي لهذه المنحنيات باستعمال البرنامج المعلوماتي لرسم المنحنيات origine 7 نحصل على كمية الكهرباء المارة في المحلول خلال مدة التحليل الكهربائي (30 mn), وهذا يمكننا من الحصول على منحنى تغيرات كمية الكهرباء المارة في المحلول بدلالة درجة الحرارة كما يوضح الشكل (14.III).

عند الانتهاء من كل عملية تحليل كهربائي لمحلول الكبريتيد عند درجة حرارة معينة نقوم بحساب مردود أكسدة الكبريتيد على قطب البلاتين , في النهاية نحصل على تغيرات مردود الأكسدة بدلالة درجة الحرارة كما يوضح الشكل (15.III).

III. 1.2.1 .4- تأثير الرج

نقوم بالتحليل الكهربائي لمحلول الكبريتيد عند سرعات الرج 0 tour/mn , 250tour/mn ,500 tour/mn, 750 tour/mn .

تحت الشروط التالية :

- الكمون المطبق : 3 V
- التركيز الابتدائي لمحلول الكبريتيد : 0.01 M
- pH(المحلول) : 12
- مدة التحليل الكهربائي : 30 mn
- درجة الحرارة : 23C°

خلال كل عملية تحليل كهربائي نقوم بتسجيل تغيرات التيار تبعا لتغير الزمن مما يمكننا في الأخير الحصول على منحنى تغير التيار بدلالة الزمن عند كل سرعة رج كما هو موضح في الشكل (16.III) و باجراء الحساب التكاملي لهذه المنحنيات باستعمال البرنامج المعلوماتي لرسم المنحنيات origine 7 نحصل على كمية الكهرباء المارة في المحلول خلال مدة التحليل الكهربائي (30 mn), وهذا يمكننا من الحصول على منحنى تغيرات كمية الكهرباء المارة في المحلول بدلالة سرعة الرج كما يوضح الشكل (17.III).

عند الانتهاء من كل عملية تحليل كهربائي لمحلول الكبريتيد عند سرعة رج معينة نقوم بحساب مردود أكسدة الكبريتيد على قطب البلاتين , في النهاية نحصل على تغيرات مردود الأكسدة بدلالة سرعة الرج كما يوضح الشكل (18.III).

III. 1.2.1 .5- تأثير الالكتروليت Na_2SO_4

نـقـوم بالتحليـل الكهـربائي لمحاليـل الكبريتيـد المحـتويـة عـلى الالكتـرولـيت Na_2SO_4 بالتراكيزالكتلية 1.5 g/l, 1 g/l , 0.5 g/l ,0 g/l

تحت الشروط التالية :

- ❖ الكمون المطبق : 3 V
- ❖ التركيز الابتدائي لمحلول الكبريتيد : 0.01 M
- ❖ pH(المحلول) : 12
- ❖ درجة الحرارة : 23 C°
- ❖ مدة التحليل الكهربائي : 30 mn

خلال كل عملية تحليل كهربائي نقوم بتسجيل تغيرات التيار تبعا لتغير الزمن مما يمكننا في الأخير الحصول على منحنـى تغيـر التيـار بدلالة الزمن عند كـل تركيزكتلـي للالكتروليـت Na_2SO_4 كما هو موضح في الشكل (19.III) و باجراء الحساب التكاملي لهذه المنحنيات باستعمال البرنامج المعلوماتـي لرسم المنحنيـات origine 7 نحصـل على كميـة الكهربـــاء المارة في المحلول خلال مدة التحليل الكهربائي (30 mn), وهذا يمكننا من الحصول على منحنـى تغيـرات كمية الكهربـاء المـارة في المحـلول بدلالـة التـركيز الكتلـي للالكتروليت Na_2SO_4 كما يوضح الشكل (20.III).

عند الانتهـــاء من كل عملية تحليل كهربائـي لمحلـول الكبريتيد المحتـوي على الالكـتروليـت Na_2SO_4 بتركيز كتلي معين نقوم بحساب مردود أكسدة الكبريتيد على قطب البلاتيـن , فـي النهاية نحصل على تغيرات مردود الأكسدة بدلالة التركيز الكتلي لالكتروليت Na_2SO_4 كما يوضح الشكل (21.III).

III. 1.2.1 .6- تأثير مدة التحليل الكهربائي

نقوم بالتحليل الكهربائي لمحلول كبريتيد الصوديوم لمدة 75 mn تحت الشروط التالية:

- ❖ الكمون المطبق : 3 V
- ❖ التركيز الابتدائي لمحلول الكبريتيد : 0.01 M
- ❖ pH(المحلول) : 12
- ❖ درجة الحرارة : 23 C°

خلال عملية التحليل الكهربائي نقوم بتسجيل تغيرات التيار تبعا لتغير الزمن مما يمكننا في الأخير الحصول على منحنى تغير التيار بدلالة الزمن كما هو موضح في الشكل (22.III).

نقوم خلال التحليل الكهربائي كل 15 mn بالتحليل الكمي للكبريتيد وهذا لإيجاد مردود الأكسدة مما يمكننا في النهاية من الحصول على منحنى تغيرات مردود أكسدة الكبريتيد بدلالة مدة التحليل الكهربائي كما يوضح الشكل (23.III).

III. 2.2.1 - نتائج ومناقشة

III. 2.2.1 .1- نواتج كهروأكسدة الكبريتيد

من خلال الملاحظات العينية والتحليل الكيفي لمحلول الكبريتيد الذي خضع لعملية تحليل تحليل كهربائي لمدة 30 دقيقة تحت كمون مطبق قيمته 3 V , سجلنا النتائج التالية :

- تشكل طبقة بيضاء ملتصقة بالقطب الأنودي لها رائحة الكبريت ثم يليها تشكل طبقات بيضاء غير ملتصقة حيث بمجرد تحريك الأنود تنتشر في المحلول على شكل حبيبات و يصبح المحلول معكر (trouble).
- تلون المحلول باللون الأصفر المخضر.
- وجود الكبريتات SO_4^{2-} في المحلول وعدم وجود الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ والسلفيت SO_3^{2-}.

الطبقة الملتصقة بالقطب والطبقات الغير االملتصقة تمثل الكبريت S الناتج عن كهروأكسدة الكبريتيد HS^- وهذا التفسيرموافق للمرجع [II.13].



$$HS^- + OH^- \longrightarrow S + H_2O + 2e^-$$



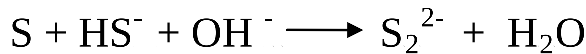
$$Pt + HS^- + OH^- \longrightarrow PtS + H_2O + 2e^-$$

تلون المحلول باللون الأصفر المخضر ناتج عن تشكل متعدد الكبريتيد (polysulfures) وهذا موافق للمرجع [II.14] و متعدد الكبريتيد يمكن أن ينتج من:

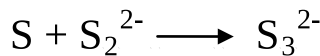
- كهروأكسدة الكبريتيد على القطب الأنودي و الانحلال الكيميائي للكبريت المتشكل وفق التفاعلات التالية [II.6 ,13] :



$$2HS^- + 2OH^- \longrightarrow S_2^{2-} + 2H_2O + 2e^-$$



$$S + HS^- + OH^- \longrightarrow S_2^{2-} + H_2O$$

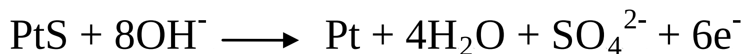


$$S + S_2^{2-} \longrightarrow S_3^{2-}$$

- ارجاع الكبريت المتشكل الى متعدد الكبريتيد [II.9].

التحليل الكيفي لمحلول الكبريتيد بين تشكل الكبريتات خلال كهروأكسدة الكبريتيد و عدم وجود الثيوكبريتات والسلفيت لأنهما نواتج شبه مستقرة [II.14] تتحول الى كبريتات .

تشكل الكبريتات يكون نتيجة أكسدة كبريتيد البلاتين والكبريت المتوضع حسب التفاعلات التالية [II. 13]:



$$PtS + 8OH^- \longrightarrow Pt + 4H_2O + SO_4^{2-} + 6e^-$$



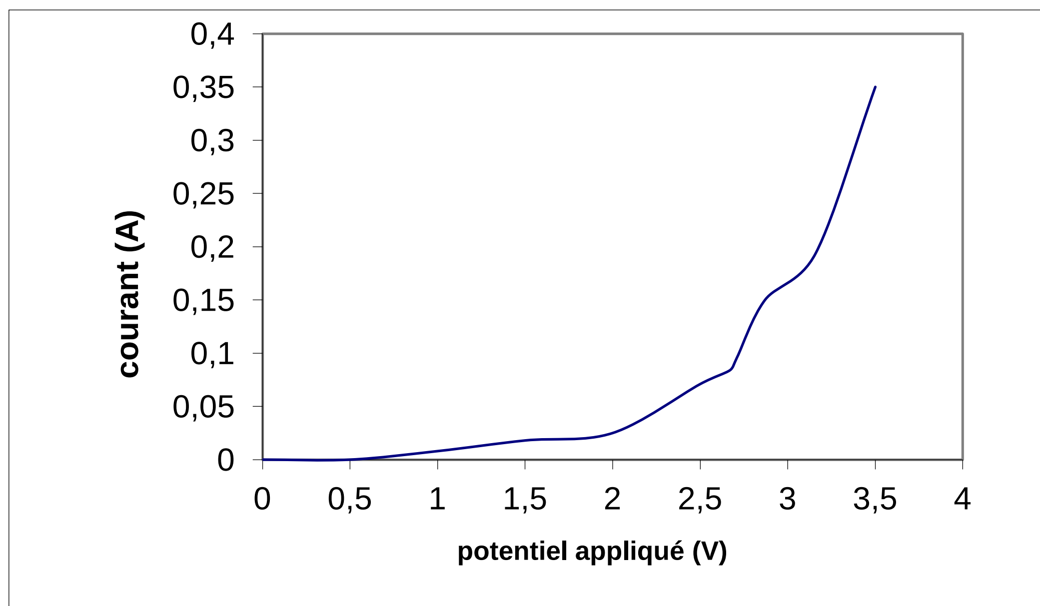
$$S + 8OH^- \longrightarrow 4H_2O + SO_4^{2-} + 6e^-$$

III. 2.2.1 .2- تأثير الكمون المطبق

من خلال الشكل (6.III) نلاحظ عموما أنه بزيادة الكمون يزيد التيار لكن المنحنى تتخلله ثلاثة انعطافات وبما أن التفاعل الحادث عند الكاتود (Pt) هو انطلاق غاز الهيدروجين وهو تفاعل سريع على قطب البلاتين, فإنه يمكننا تفسير هذه الانعطافات في التيار بتفاعلات الأكسدة الكهروكيميائية المرتبطة بالكبريتيد على الأنود (التفاعل البطيء هو الذي يفرض التيار).

- الانعطاف الأول يبدأ في جوار 1.6 V و نلاحظ خلاله أن زيادة الكمون تقابلها زيادة ضيلة أو معدومة في التيار وهذا ناتج عن توضع طبقة من الكبريت (ناتجة عن أكسدة الكبريتيد) على سطح الأنود و الوصول الى التيار الحدي (النفوذية).
- الانعطاف الثاني يبدأ في جوار2.5 V و يمكن تفسيره بالوصول الى التيار الحدي خلال تحول الكبريتيد (HS^-) أو الكبريت المتشكل (S) الى متعدد الكبريتيد(polysulfures).
- الانعطاف الثالث يبدأ في جوار 2.9 V و يمكن تفسيره بالوصول الى التيار الحدي خلال أكسدة الكبريت المتشكل أو الكبريتيد الى كبريتات.

كما نلاحظ من الشكل (6.III) أن الزيادة المعتبرة في التيار تكون عند الكمونات المرتفعة مما يجعلنا نتوقع الحصول على مردود مرتفع لأكسدة الكبريتيد عند تطبيق كمونات كبيرة.



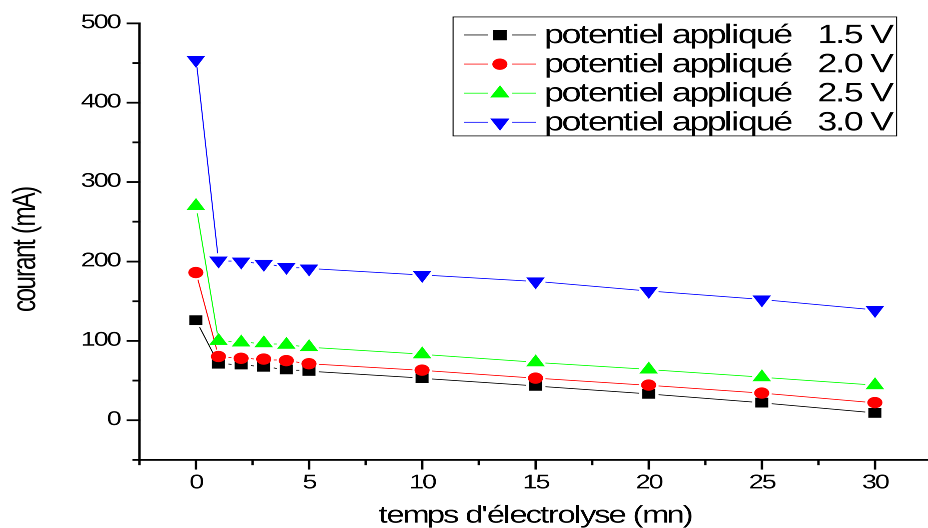
الشكل 6.III: الفولطاموغرام الخطي لمحلول كبريتيد الصوديوم ذو التركيز 0.01 M

الملاحظة العينية والتحليل الكيفي خلال التحليل الكهربائي لمحلول الكبريتيد مدة 30 دقيقة عند تطبيق الكمونات التالية :

- 1.5 V : تشكل طبقة بيضاء (كبريت) ملتصقة على قطب البلاتين (الأنود).
- 2 V : تشكل طبقات بيضاء غير ملتصقة (كبريت) اضافة الى الطبقة الملتصقة.
- 2.5 V : تلون المحلول باللون الأصفر المخضر (تشكل متعدد الكبريتيد) اضافة الى تشكل الطبقات السابقة (الكبريت).
- 3 V : تشكل الكبريتات SO_4^{2-} اضافة الى تشكل الكبريت S ومتعدد الكبريتيد

هذه النتائج موافقة لتفسير الفولطاموغرام الخطي الممثل في الشكل (6.III)

أكسدة الكبريتيد الى الكبريت أصعب ترموديناميكيا من أكسدته الى كبريتات [II.7] لكن الملاحظ دائماهو تشكل الكبريت, بينما الكبريتات لم تظهرإلا عند تطبيق كمون كبير(3 V) وهذا يشبه أكسدة الكبريتيد بواسطة النترات NO_3^- الى كبريت [II.7] و أكسدته بمؤكسدات قوية مثل MnO_4^- و Cl_2 الى كبريتات [II.8].



الشكل 7.III : تأثير الكمون المطبق على تغيرات التيار خلال التحليل الكهربائي لمحلول الكبريتيد.

بالنسبة للشكل (7.III), نلاحظ عند تطبيق الكمون نزول سريع جدا للتيار خلال زمن قصير جدا (أقل من دقيقة) وهذا يمكن تفسيره بالوصول للتيار الحدي (نظـا م نفوذي) نتيجة الاستهلاك (الأكسدة) الكبيروالسريع لأيونات الكبريتيد عند سطح الأنود مما يخلق طبقة فقيرة من أيونات الكبريتيد في جوار الأنود وفي هذه الحالة التيار يعطى بقانون فيك (Fick) وهو الذي يعبر عن انتقال المادة الى سطح القطب للتفاعل.

$$I = -(D/\delta) \times S \times (C_E - C_S)$$

D: معامل نفوذية الكبريتيد

δ: سمك الطبقة الفقيرة

S:مساحة القطب (الأنود)

C_S : تركيز الكبريتيد في المحلول

C_E : تركيز الكبريتيد عند القطب

عندما $C_E = 0$ فإن :

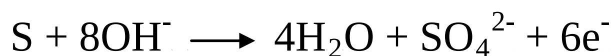
$$I = I_{lim} = K \times C_S \qquad K = (D/\delta) \times S = cte$$

I_{lim}:التيار الحدي (الطبقة الحدية)

إذن في حالة C_S لايتغير فإن التيار يبقى ثابت عند القيمة I_{lim} , لكن الملاحظ في الشكل (7.III) ،أن هناك تناقص للتيار الحدي (ميل) ناتج عن تناقص تركيز الكبريتيد في المحلول (أكسدة الكبريتيد) نظرا لمساحة القطب الكبيرة.

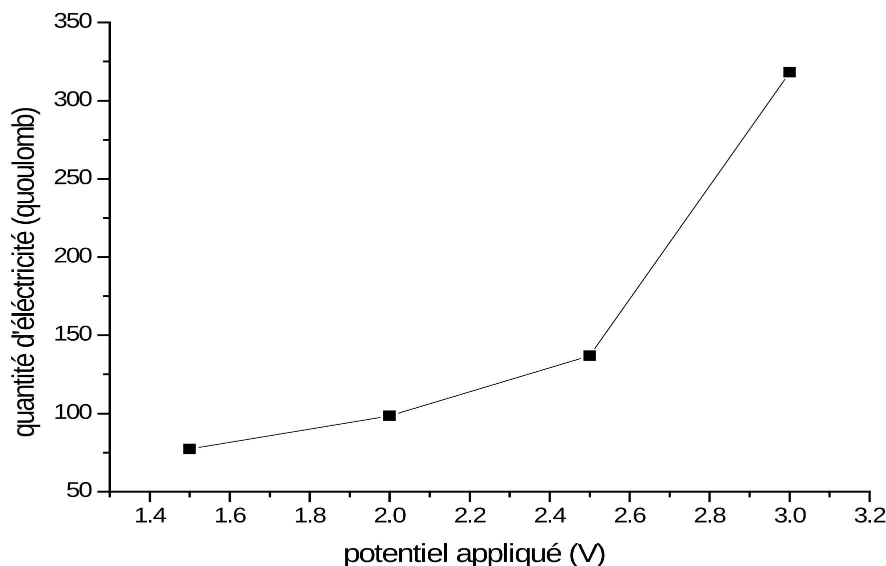
قيم التيارات الحدية الظاهرة في الشكل (7.III) قريبة من قيم التيارات الحدية الظاهرة في الشكل (6.III) وبالتالي هناك توافق بين النتيجتين.

القيم المرتفعة جدا للتيار وكمية الكهرباء (الشكلان 7.III و 8.III) عند الكمون 3 V مقارنة بباقي الكمونات يكمن تفسيره بالعدد الكبير للالكترونات ($6e^-$) الناتج عن أكسدة الكبريت الى كبريتات.

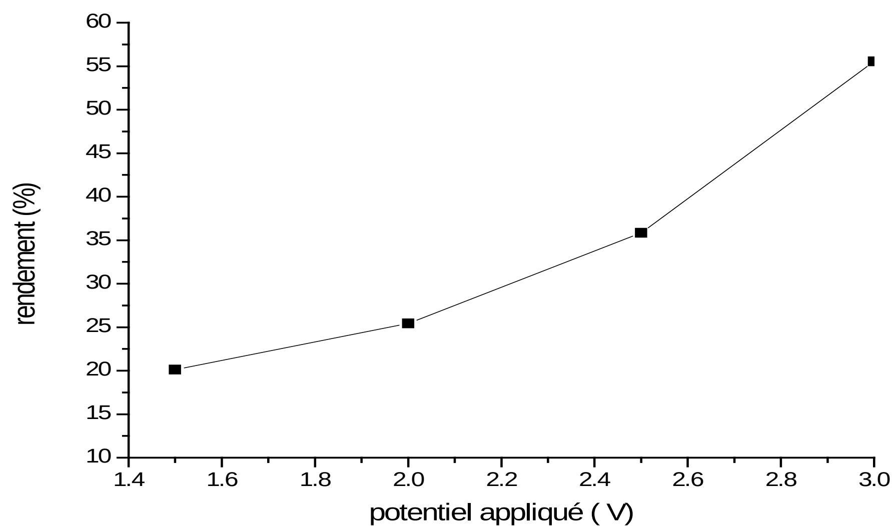


$$S + 8OH^- \longrightarrow 4H_2O + SO_4^{2-} + 6e^-$$

من خلال الشكلان (7.III) و (8.III) نلاحظ أنه كلما زاد الكمون زاد التيار وكمية الكهرباء, حيث أن هذه الزيادة يمكن تفسيرها في الغالب بزيادة نسبة التفاعلات الحادثة بما فيها كهروأكسدة الكبريتيد, وهذا ما يؤكده الشكل (9.III) حيث أن زيادة الكمون تؤدي الى زيادة مردود أكسدة الكبريتيد, فمضاعفة الكمون من 1.5 V الى 3 V ترفع مردود الأكسدة من 20% الى حوالي 56 %.



الشكل 8.III : تأثير الكمون المطبق على كمية الكهرباء المارة في محلول الكبريتيد



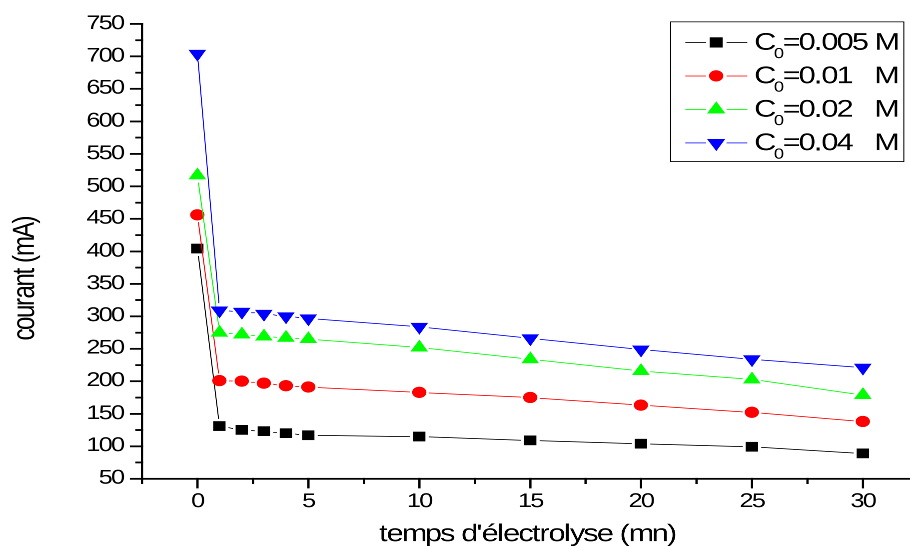
الشكل 9.III : تأثير الكمون المطبق على مردود كهروأكسدة الكبريتيد

III. 2.2.1 .3- تأثير التركيز الابتدائي للكبريتيد

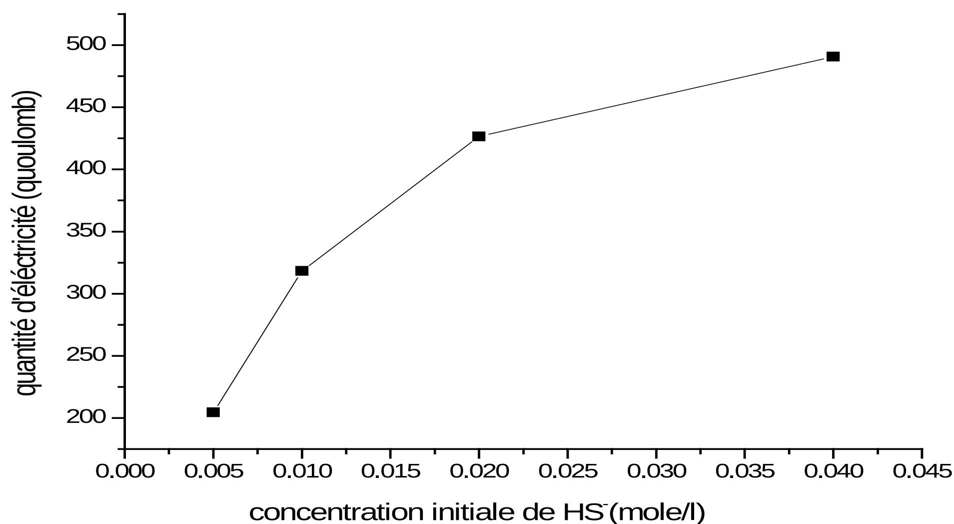
النفوذية (diffusion) هي التي تتحكم في انتقال المادة الى الأنود للتفاعل وهذا يظهرمن محنى تغير التيار بدلالة الزمن عند كل تركيز ابتدائي للكبريتيد (الشكل 10.III) وبالتالي قانون فيك محقق , إذن زيادة التركيز الابتدائي للكبريتيد تزيد في التيار الحدي حسب العلاقة:

$I_{lim}= -K \times C_S$ $K=(D/\delta)\times S= cte$

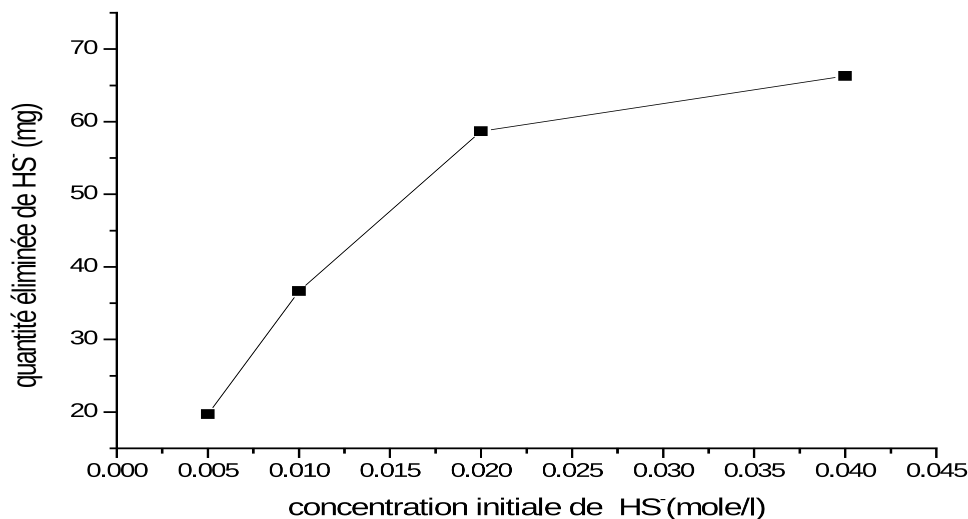
زيادة التركيز الابتدائي للكبريتيد يؤدي الى زيادة التيار وكمية الكهرباء (الشكلان10.III و 11.III), مما يعني زيادة التفاعلا ت الحادثة بما في ذلك أكسدة الكبريتيد حيث أن كمية الكبريتيد المنزوعة (المؤكسدة) زادت بزيادة التركيز الابتدائي لمحلول الكبريتيد حسب الشكل (12.III), لكن تغيير التركيز الابتدائي للكبريتيد من 0.02M الى 0.04M يقابله تغيرضعيف في كمية الكبريتيد المنزوعة (من 58mg الى 65mg) و هذا يمكن تفسيره بأنه عند التركيز0.04 M يزداد تشكل طبقات الكبريت التي تتراكم فوق القطب (تنقص المساحة الفعالة للقطب) وبالتالي تقلل من كمية الكبريتيد المؤكسدة[II.9].



الشكل III. 10 : تأثير التركيز الابتدائي للكبريتيد على تغيرات التيار الكهربائي خلال التحليل الكهربائي لمحلول الكبريتيد.



الشكل III. 11 : تأثير التركيز الابتدائي للكبريتيد على كمية الكهرباء المارة في المحلول .



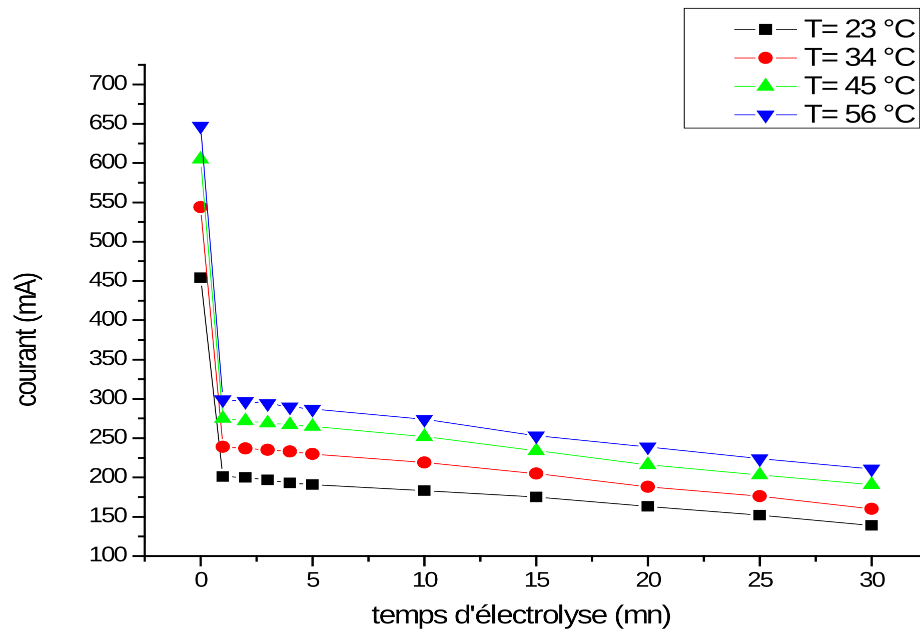
الشكل III. 12 : تأثير التركيز الابتدائي للكبريتيد على كمية الكبريتيد المنزوعة (المؤكسدة).

III. 2.2.1 .4- تأثير الحرارة

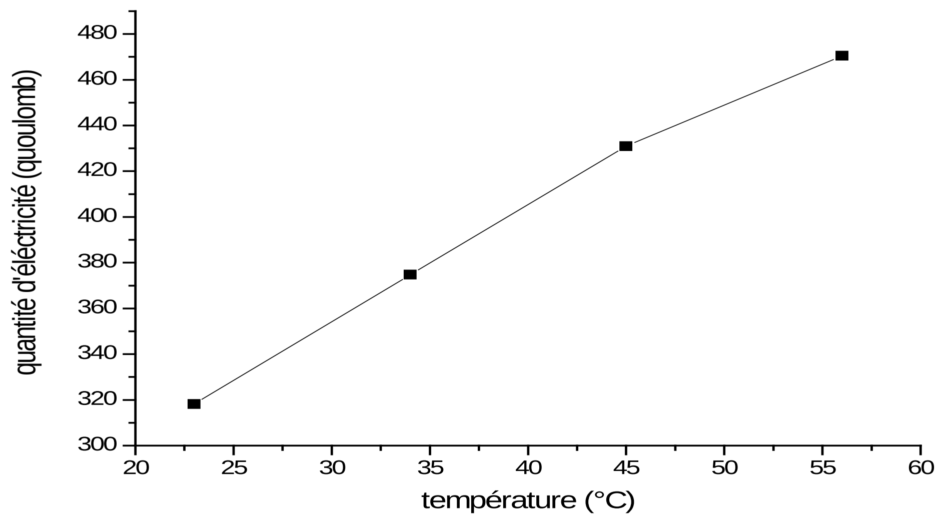
لاحظنا خلال التحليل الكهربائي عند درجات حرارة عالية C° 45 و C° 56 زيادة شدة تلون المحلول باللون الأصفر المخضر(متعدد الكبريتيد) وعدم وجود الطبقات الغير الملتصقة (الكبريت) على قطب البلاتين.

زيادة شدة تلون المحلول باللون الأصفر المخضر ناتجة عن زيادة كمية متعدد الكبريتيد الناتج عن ارجاع الكبريت المتشكل أو انحلاله الكيميائي , وهذا ما يفسر اختفاء طبقات الكبريت.

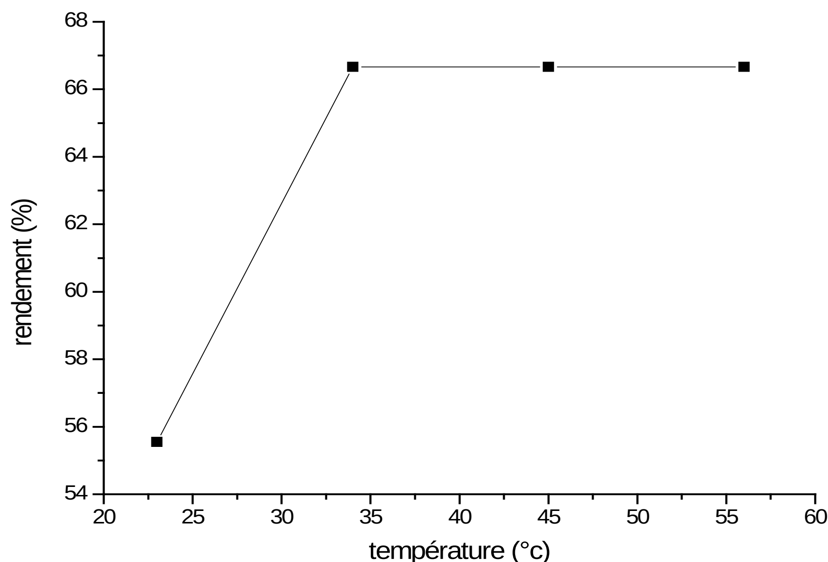
زيادة درجة الحرارة يؤدي الى زيادة التيار و كمية الكهرباء (الشكلان 13.III و 14.III) مما يعني زيادة نسبة التفاعلات الحادثة , لكن بالنسبة لمردود أكسدة الكبريتيد فإنه توقف عن الزيادة عند درجة الحرارة C° 34 (مردود أكسدة 67%) حسب الشكل (15.III), وهذا رغم زيادة التيارو كمية الكهرباء عند درجة الحرارةC° 45 و C° 56, مما يعني زيادة نسبة حدوث تفاعل آخر من المحتمل أن يكون ارجاع الكبريت على سطح الكاتود.



الشكل III. 13 : تأثير درجة الحرارة على تغيرات التيار خلال التحليل الكهربائي لمحلول الكبريتيد.



الشكل III. 14 : تأثير درجة الحرارة على كمية الكهرباء المارة في المحلول .



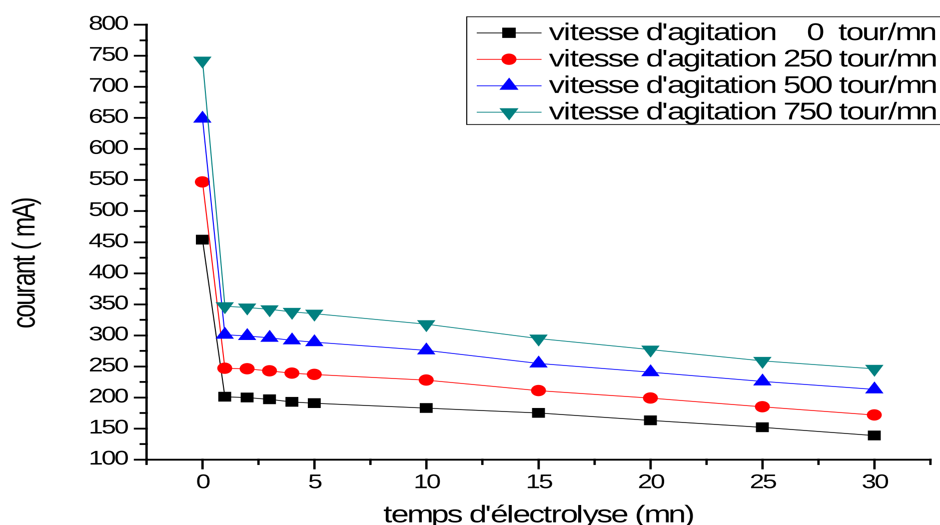
الشكل III. 15 : تأثير درجة الحرارة على مردود كهروأكسدة الكبريتيد.

III. 2.2.1 .5- تأثير الرج

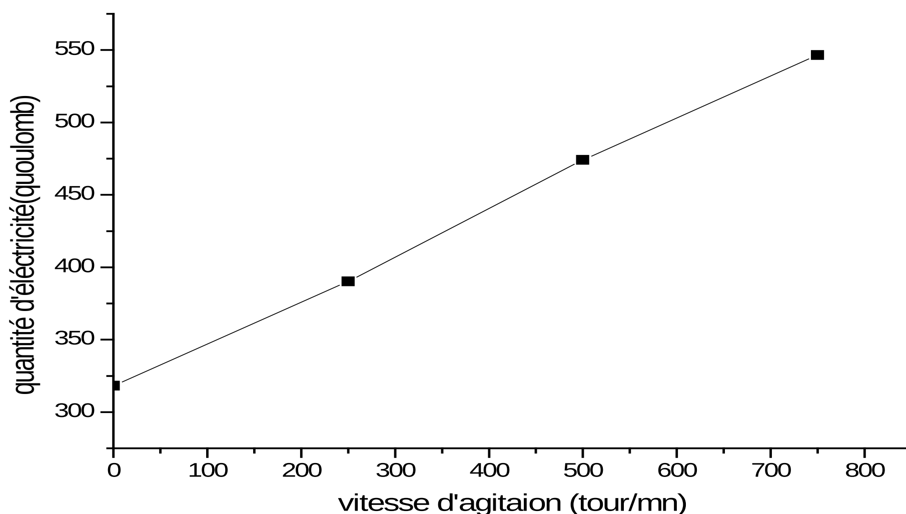
من خلال الشكل(16.III) نلاحظ أن زيادة سرعة الرج تزيد في التيار الحدي من خلال كسر الطبقة الحدية وبالتالي زيادة انتقال المادة.

زيادة سرعة الرج يؤدي الى زيادة التيار وكمية الكهرباء (الشكلان 16.III و 17.III), مما يعني زيادة التفاعلات الحادثة بما في ذلك أكسدة الكبريتيد, حيث نلاحظ زيادة واضحة في مردود أكسدة الكبريتيد بزيادة سرعة الرج (الشكل 18.III) حيث يصل الى 78% عند سرعة رج 750 tour/mn.

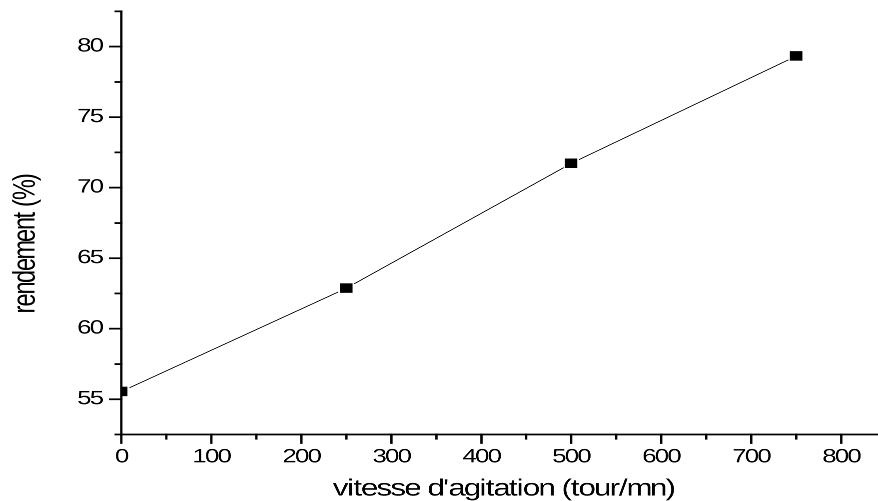
التأثير الواضح لسرعة الرج على زيادة مردود الأكسدة (الشكل 18.III) يبين دور النفوذية (التيار الحدي) في انقاص فعالية كهروأكسدة الكبريتيد.



الشكل III. 16 : تأثير سرعة الرج على تغيرات التيار الكهربائي خلال التحليل الكهربائي لمحلول الكبرتيد.



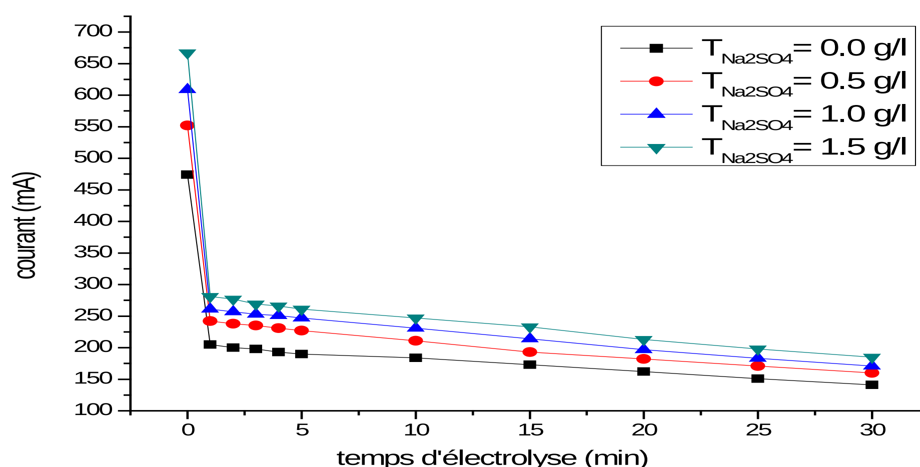
الشكل III. 17 : تأثير سرعة الرج على كمية الكهرباء المارة في المحلول.



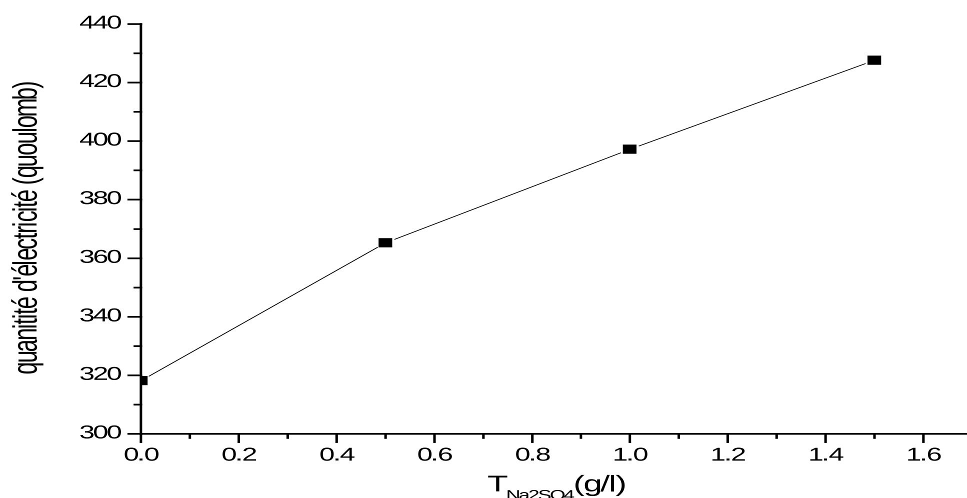
الشكل III. 18 : تأثير سرعة الرج على مردود كهروأكسدة الكبريتيد.

III. 2.2.1 .6- تأثير الالكتروليت Na_2SO_4

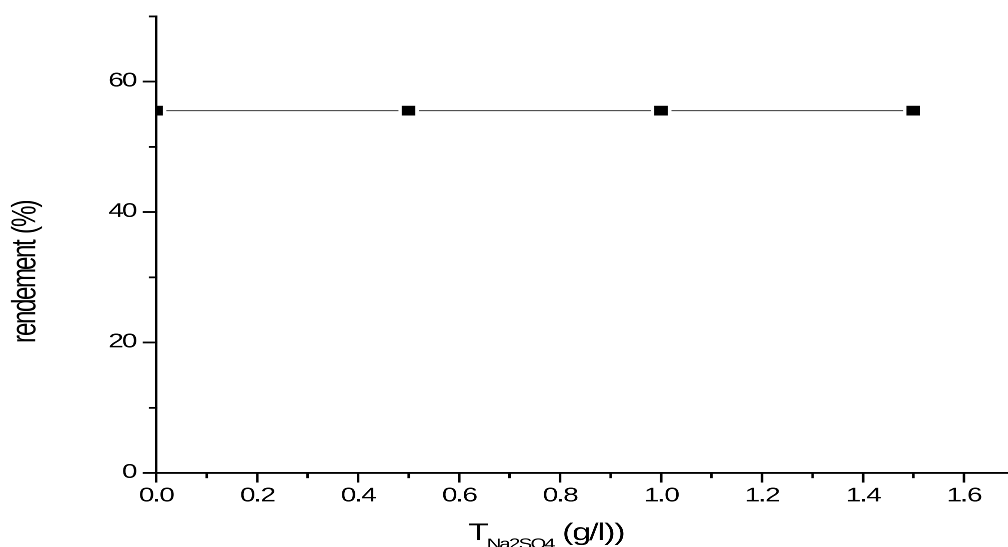
زيادة التركيز الكتلي للالكتروليت Na_2SO_4 يؤدي الى زيادة التيار وكمية الكهرباء (الشكلان III.19 و III.20) لكن مردود كهروأكسدة الكبريتيد بقي ثابتا كما يوضح (الشكلIII.21) , إذن Na_2SO_4 لعب دور الكتروليت حامل وخامل حيث ينقل التيار لكن لا يتفاعل عند القطب, إذن وحده الكبريتيد (HS^-) يصل الى القطب عن طريق النفوذية ليتفاعل. كما لا ننسى أيضا أن SO_4^{2-} من نواتج أكسدة الكبريتيد (HS^-) , إذن اضافته للمحلول يكبح تفاعل الأكسدة.



الشكل III. 19 : تأثير التركيز الكتلي للالكتروليت Na_2SO_4على تغيرات التيار الكهربائي خلال التحليل الكهربائي لمحلول الكبريتيد.



الشكل III. 20 :تأثير التركيز الكتلي للالكتروليت Na_2SO_4 على كمية الكهرباء المارة في المحلول.



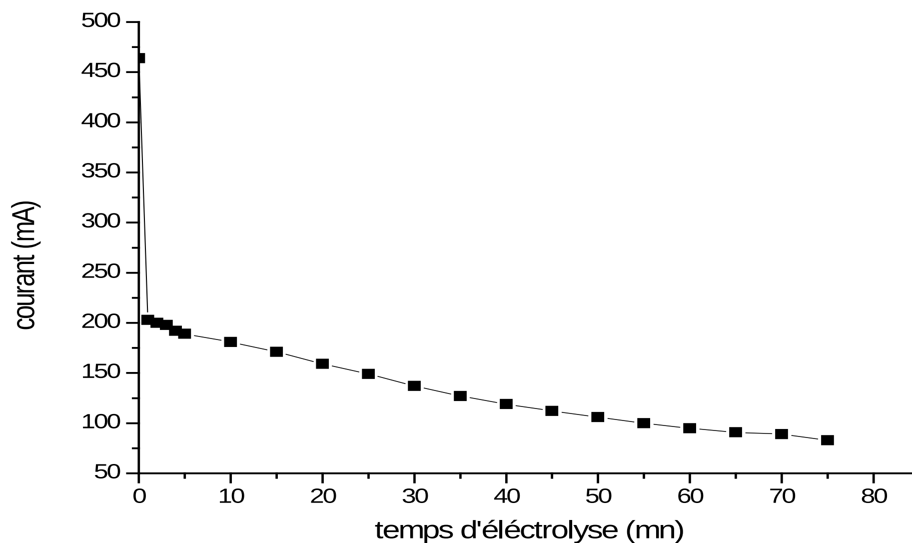
الشكل III. 21 : تأثير التركيز الكتلي للالكتروليت Na_2SO_4 على مردود كهروأكسدة الكبريتيد.

III. 2.2.1 .7- تأثير مدة التحليل الكهربائي

الشكل (22.III) يبين أن تطبيق كمون قيمته 3V يعطي نزول سريع جدا للتيار حتى يصل الى التيار الحدي (courant limite), هذا الأخير لا يبقى ثابتا بل يتناقص بطريقة سريعة نسبيا, وهذا يفسر بالاختفاء السريع للكبريتيد (HS^-) عند تطبيق كمون 3V.
بما أن التيار الحدي (I_{lim}) متناسب (proportionnel) مع تركيز HS^- (قانون فيك) حسب العلاقة :

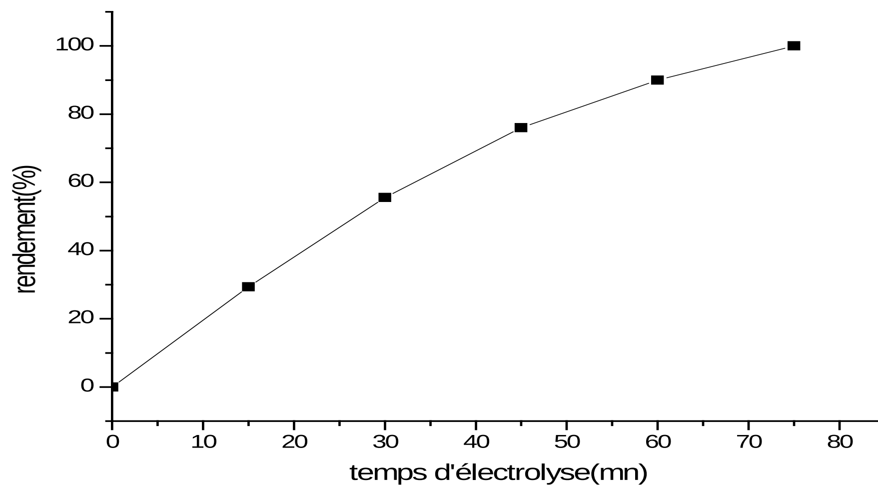
$I_{lim} = K \times C_S$ K=cte

إذن تناقص تركيز HS^- (C_S) يؤدي الى تناقص التيار كما نلاحظ في الشكل (22.III).



الشكل III. 22 : تغيرات التيار بدلالة مدة التحليل الكهربائي لمحلول الكبريتيد.

الشكل (23.III) يبين أ ن مردود أكسدة الكبريتيد يزداد بسرعة مع زيادة مدة التحليل الكهربائي , لكن بين mn 60 و 80mn الزيادة ضعيفة , و هذا يفسر بالتناقص الكبير للكبريتيد في المحلول.



الشكل III. 23 : تأثير مدة التحليل الكهربائي على مردود أكسدة الكبريتيد.

III. 2- كهروترسيب الكبريتيد باستعمال قطبي الزنك والحديد

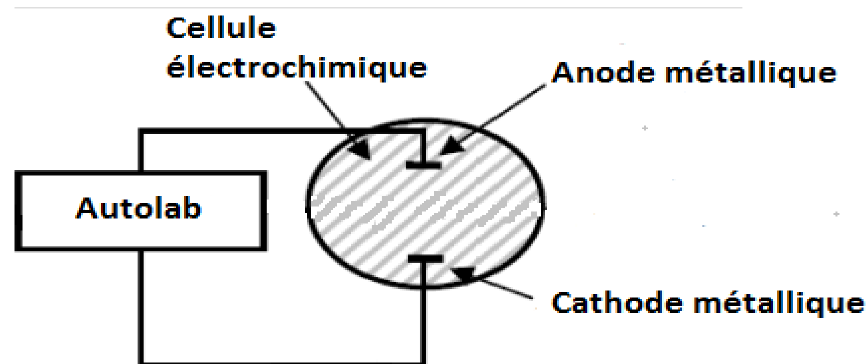
كهروترسيب الكبريتيد على شكل راسب يعتمد على الانحلال الأنودي (dissolution anodique) للقطب الذي ينتج أيونات موجبة لها القابلية لتشكيل راسب مع الكبريتيد (حسب جداء الانحلالية الشرطي K'_s). من الناحية الترموديناميكية الزنك سهل الأكسدة وخاصة في محلول الكبريتيد ($E^{0\prime}$).

في هذا العمل التجريبي سنقوم بـ :

- دراسة الانحلال الأنودي لقطب الزنك في محلول كبريتيد الصوديوم باستخدام الفولطامتري الخطية (بدون استعمال قطب مرجعي).
- دراسة الانحلال الأنودي لقطب الزنك في محلول هيدروكسيد الصوديوم باستخدام الفولطامتري الخطية, وهذا بهدف المقارنة مع الانحلال الأنودي للزنك في محلول الكبريتيد.
- دراسة الانحلال الأنودي للحديد في محلول الكبريتيد باستخدام الفولطامتري الخطية, وهذا بهدف المقارنة مع الانحلال الأنودي للزنك في محلول الكبريتيد.
- تقييم مردود كهروترسيب الكبريتيد باستعمال قطب الحديد أوالزنك عند تطبيق كمون معين (تحليل كهربائي).

III .1.2- طريقة العمل التجريبي

باستعمال خلية تحليل كهربائي موصولة بجهاز autolab30 , ندرس من خلال الفولطامتري الخطية الانحلال الأنودي لقطبي الزنك والحديد في محلول هيدروكسيد الصوديوم ومحلول كبريتيد الصوديوم . الدراسة تتم وفق المخطط التجريبي الممثل في الشكل (III.24).



الشكل III .24 : مخطط التركيب التجريبي المستخدم في الفولطامتري الخطية (تغيرات التيار بدلالة الكمون) .

لدقة التجارب يشترط مايلي:

- عدد كبير من أقطاب الزنك والحديد حيث يستحسن استعمال القطب مرة واحدة.
- قبل استعمال الأقطاب نقوم بمعالجة أسطحها ميكانيكيا و كيميائيا.
- الحفاظ على مسافة ثابتة بين القطبين.
- مساحة الأقطاب المغموسة في المحلول متساوية .
- العمل عند درجة حرارة ثابتة 25 C°.

لإيجاد مردود كهروترسيب الكبريتيد نخضع 100 ملل من محلول كبريتيد الصوديوم لتحليل كهربائي مدته 30 دقيقة تحت الشروط التالية :

- ❖ التركيز الابتدائي لمحلول كبريتيد الصوديوم : 0.01 M (pH=12).
- ❖ الأنود من الزنك.

- ❖ الكاتود من الزنك.
- ❖ درجة الحرارة : 23 C°
- ❖ الكمون المطبق : 5V

نعيد نفس التجربة (نفس الشروط) لمدة 60 دقيقة مع محلول جديد للكبريتيد.
نفس التجارب (نفس الشروط) نقوم بها مع الحديد بحيث يكون هو الأنود.

بعد كل عملية تحليل كهربائي نقوم بترشيح (filtration) المحلول لفصل الراسب المتشكل, ثم نأخذ حجم معين الراشح (filtrat) ونعايره بمحلل HCl باستعمال الكواشف اللونية (الميثيل البرتقالي والفينول فتالين) . انطلاقا من التركيز الجديد و التركيز الابتدائي يمكننا حساب مردود كهروترسيب الكبريتيد.

III. 1.2. 1- الانحلال الأنودي للزنك في محلولي هيدروكسيد و كبريتيد الصوديوم

نضع في الخلية 100 ملل من محلول الهيدروكسيد تركيز ه 0.01M , هذه الخلية موصولة بجهاز autolab الذي يقوم بتغيير الكمون (30 mV/s) بين قطبي الزنك المغموسين في الخلية ويسجل استجابة التيار. في النهاية نحصل على الفولطاموغرام الخطي لمحلول الكبريتيد (تغيرات التيار بدلالة الكمون المطبق). نقوم بإعادة التجربة مع تغيير الهيدروكسيد بمحلول الكبريتيد له نفس التركيز.

النتائج المحصل عليها ممثلة في الشكل (III.25).

III. 1.2. 2- الانحلال الأنودي للزنك في محلول هيدروكسيد الصوديوم باستعمال أقطاب كاتودية مختلفة.

نضع في الخلية 100 ملل من محلول الهيدروكسيد تركيز ه 0.01M , هذه الخلية موصولة بجهاز autolab الذي يقوم بتغيير الكمون (30 mV/s) بين قطبي الزنك المغموسين في الخلية ويسجل استجابة التيار. في النهاية نحصل على الفولطاموغرام الخطي لمحلول الكبريتيد (تغيرات التيار بدلالة الكمون المطبق). نقوم بإعادة التجربة مع تغيير قطب الزنك الكاتودي بقطب الحديد, ثم في تجربة ثالثة بقطب البلاتين.

النتائج المحصل عليها ممثلة في الشكل (III.26).

III. 1.2. 3- الانحلال الأنودي للزنك والحديد في محلول كبريتيد الصوديوم.

نضع في الخلية 100 ملل من محلول الهيدروكسيد تركيز ه 0.01M , هذه الخلية موصولة بجهاز autolab الذي يقوم بتغيير الكمون (30 mV/s) بين قطبي الزنك المغموسين في الخلية ويسجل استجابة التيار. في النهاية نحصل على الفولطاموغرام الخطي لمحلول الكبريتيد (تغيرات التيار بدلالة الكمون المطبق). نقوم بإعادة التجربة مع تغيير القطب الأنودي للزنك بقطب الحديد.

III. 2.2- نتائج ومناقشة

III. 2.2. 1- نواتج ومردود الكهروترسيب

خلال الانحلال الأنودي للزنك في محلول كبريتيد الصوديوم (الكاتود من الزنك, مدة التحليل الكهربائي 30 دقيقة,الكمون المطبق 5V), لاحظنا تشكل راسب أبيض(ZnS) ملتصق على القطب.

أما خلال الانحلال الأنودي للحديد في محلول كبريتيد الصوديوم (الكاتود من الزنك, مدة التحليل الكهربائي 30 دقيقة,الكمون المطبق 5V), لاحظنا تشكل راسب أسود(FeS) غير ملتصق جيدا على القطب , بل يسقط منتشرا في المحلول.

بالنسبة لأنود الزنك التحليل الكمي بعد عملية التحليل الكهربائي بين أن الكبريتيد ترسب بمردود 25.13% خلال 30 دقيقة و% 37.22 خلال 60 دقيقة . نلاحظ أنه خلال النصف الساعة الثانية المردود لم يزداد بشكل كبير وهذا ناتج عن زيادة تغطية القطب بالراسب.

بالنسبة لأنود الحديد التحليل الكمي بعد عملية التحليل الكهربائي بين أن الكبريتيد ترسب بمردود 45.27% خلال 30 دقيقة و% 78.55 خلال 60 دقيقة وهو مردود جيد.

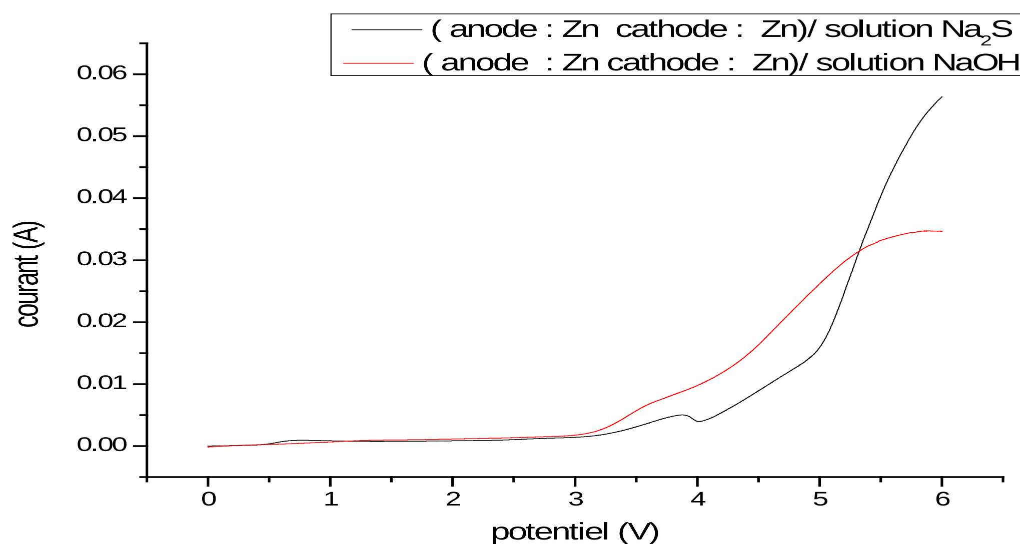
هذه النتائج جاءت على غير المتوقع نظرا للاعتبارات التالية:

- كنا نتوقع الحصول على مردود كهروتسيب كبير بالنسبة للزنك نظرا لسهولة أكسدته ترموديناميكيا و سهولة تشكل الراسب ZnS.
- الحديد أعطى نتائج أفضل من الزنك رغم أن هذا الأخير أكسدته ترموديناميكيا أسهل من الحديد وتشكل الراسب ZnS أسهل من FeS . وهذا يمكن تفسيره بأن الانحلال الأنودي للحديد أكبر من الانحلال الأنودي للزنك في محلول الكبريتيد نتيجة التوضع الجيد للراسب ZnS على أنود الزنك.

III .2.2 -2 الانحلال الأنودي للزنك في محلولي هيدروكسيد و كبريتيد الصوديوم

الشكل(25.III) يبين أن:

- الانحلال الأنودي للزنك في محلول NaOH أكبرمنه في محلول Na_2S وهذا يمكن أن يكون راجع لتوضع الراسب ZnS على قطب الزنك (الأنود).
- في مجال واسع من الكمون يبقى التيار معدوما (عدم حدوث تفاعل) بالرغم من سهولة أكسدة الزنك ترموديناميكيا وخاصة في محلول الكبريتيد كما رأينا في الفصل الثاني. وهذا يمكن تفسيره بصعوبة انطلاق الهيدروجين على كاتود الزنك (مرتبط بالجهد الزائد surtention).

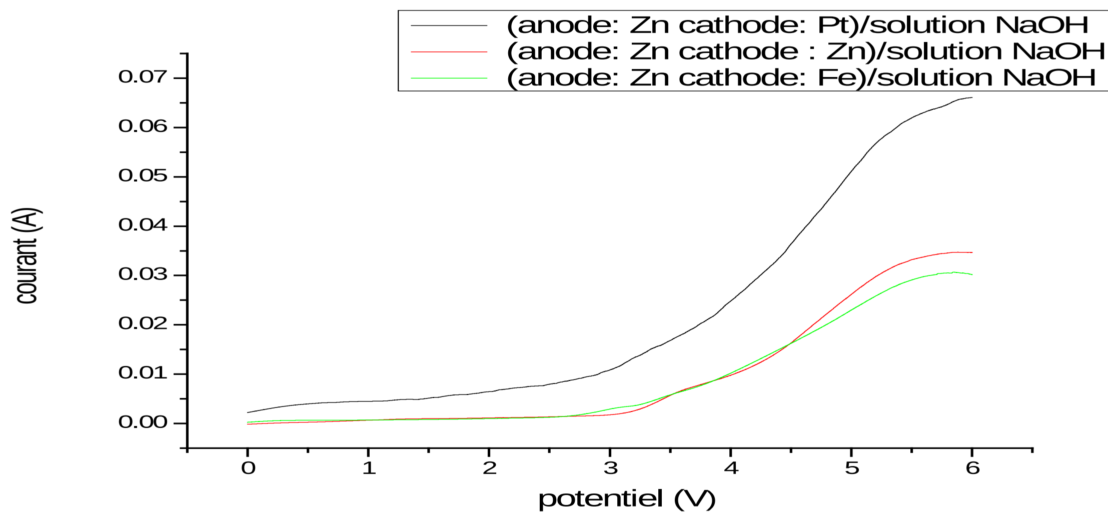


الشكل 25.III: تغير التيار بدلالة الكمون خلال الانحلال الأنودي للزنك فى المحلولين

Na_2S 0.01M و NaOH 0.01 M

III .2.2 -3 الانحلال الأنودي للزنك في محلول هيدروكسيد الصوديوم باستعمال أقطاب كاتودية مختلفة.

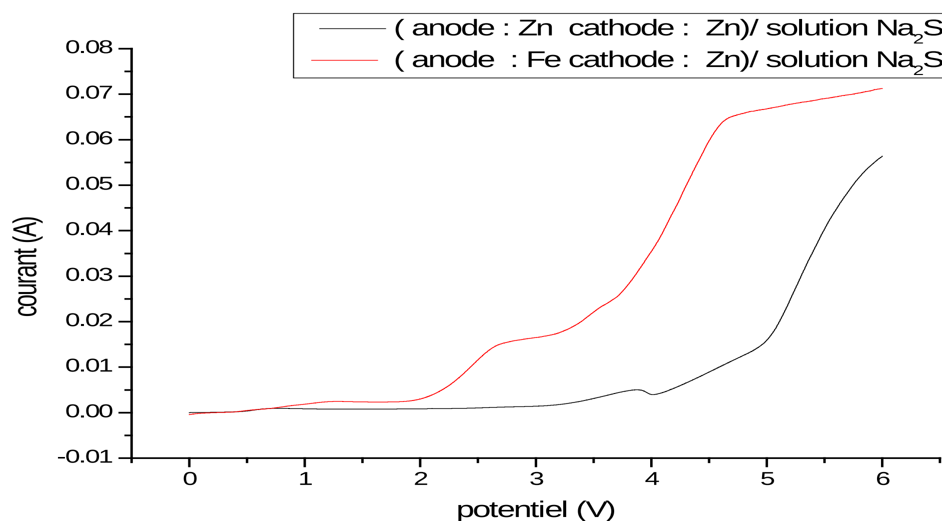
الشكل (26.III) يبين أن الانحلال الأنودي للزنك يكون أكبر عند استعمال البلاتين ككاتود مقارنة باستعمال الزنك أوالحديد كقطب كاتودي وهذا راجع الى "الجهد الزائد" المنخفض اتجاه انطلاق الهيدروجين عند قطب البلاتين لأن صعوبة انطلاق الهيدروجين عند الزنك والحديد تعرقل الانحلال الأنودي للزنك.



الشكل 26.III : تغير التيار بدلالة الكمون, خلال الانحلال الأنودي للزنك فى محلول NaOH 0.01M باستعمال أقطاب كاتودية مختلفة.

III .2.2 -4 الانحلال الأنودي للزنك والحديد في محلول كبريتيد الصوديوم.

الشكل (27.III) يبين أن الانحلال الأنودي للحديد في محلول الكبريتيد أكبر من الانحلال الأنودي للزنك في هذا المحلول و هذا راجع لالتصاق الراسب على القطب في حالة الزنك.



الشكل 27.III : تغير التيار بدلالة الكمون, خلال الانحلال الأنودي للزنك و الحديد في محلول كبريتيد الصوديوم ذو تركيز 0.01M

خلاصــة

إن حمايــة البيئــة مــن الملوثــات يتطلــب البحــث المســتمر علــى طــرق فعالــة لمعالجــة التلــوث. فــي الوقــت الــراهن الطــرق الكهركيميائيــة هــي الأكثــر نجاعــة فــي هــذا المجــال لأنهــا صــديقة للبيئــة ولهــا قــدرة علــى معالجــة العديــد مــن الملوثــات (مركبــات عضــوية, معادن, غازات ...الخ)

فــي بعــض الحــالات, تســتعمل الطــرق الكهروكيميائيــة كمرحلــة مــا قبــل المعالجــة, هــذا الاستخدام له فائدة طاقوية تنعكس على انخفاض تكلفة عملية معالجة الملوث.

الدراسة البحثية حول الكبريتيدات بينت النقاط التالية:

- الكبريتيــد ملــوث خطيــر علــى البيئــة خاصــة الكائنــات الحيــة حيــث أن غــاز كبريتيــد الهيدروجين يمكن أن يؤدي الى الموت عند استنشاق كمية معينة.
- الكبريتيــد يخلــق مشــاكل فــي الصــناعة والبنيــة التحتيــة لأنــه يــؤدي الــى تآكــل المعادن والخرسانة.
- النفايــات المحتويــة علــى الكبريتيــد تنــتج عــن العديــد مــن الأنشــطة الصــناعية (صناعة الدباغة, صناعة الورق, تكرير البترول...الخ).
- الطــرق الكلاســيكية لمعالجــة هــذا الملــوث هــي الطريقــة الكيميائيــة (الأكســدة بالأكســجين فــي وجــود محفزمثــل أيــون المنغنيــز, الأكســدة ببيروكســيد الهيدروجين) أو الطريقة البيولوجية (الأكسدة عن طريق البكتيريا).
- الاســتعمال الواســع خاصــة فــي ايطاليــا لكهروأكســدة الكبريتيــد الموجــو د فــي ميــاه صــرف مــدابغ الجلــود علــى أقطــاب متنوعــة أفضــلها مــن حيــث مــردود الأكســدة أقطاب أكاسيد المعادن النبيلة المختلطة, لكن هذه الأقطاب تبقى عالية التكلفة.

الدراسة النظرية للكبريتيد من الجانب الكيميائي والكهركيميائي بينت ما يلي :

- امكانية الأكسدة الكهربائية للكبريتيد
- امكانية الترسيب الكهربائي للكبريتيد

الدراسـة التطبيقيـة أثبتـت حـدوث كهروأكسـدة الكبريتيـد علـى قطـب البلاتـين حيـث خـلال 75 دقيقـة تـم اختفـاء الكبريتيـد بنسـبة 100% مؤديـا الـى نـواتج أقـل تلويـث (كبريتـات, كبريـت ومتعدد الكبريتيد).
متعدد الكبريتيد له فائدة صناعية في تحسين نوعيـة الـورق و زيـادة مـردود عجينتـه وبالتـالي يمكـن اسـتعمال كهروأكسـدة الكبريتيـد لإنتـاج متعـدد الكبريتيـد بغـرض اسـتعماله فـي صـناعة الورق.

كهروأكسدة الكبريتيد تتأثر بالعوامل التالية:

- كمـون العمـل المطبـق فـي خليـة المعالجـة حيـث بزيادتـه نرفـع مـن نسـبة اختفـاء الكبريتيد.
- مـدة المعالجــة الكهروكيميائيــة بحيــث كلمــا كانــت طويلــة كلمــا كــان مــردود الأكسدة أكبر.
- الرج حيث بزيادة سرعته نزيد من مردود الأكسدة
- التركيـز الابتـدائي للكبريتيـد حيـث كلمـا كـان المحلـول مركـز كلمـا كانـت كميـة الكبريتيد المنزوعة (المؤكسدة) أكبر.
- الحـرارة حيـث زيـادة درجتهـا يزيـد مـن مـردود الأكسـدة الـى حـد معـين يبقـى ثابـت رغـم مواصـلة رفـع درجـة الحـرارة, لـذا يجـب العمـل عنـد درجـة حـرارة مناسبة يتم تحديدها من خلال الدراسات التجريبية.

كما وجدنا أن كهروأكسدة الكبرتيد على البلاتين تخضع للنظام النفوذي .

من جانب آخر أثبتت الدراسة التطبيقية حدوث ترسيب الكبريتيد بالأيونات المعدنية الناتجة من الانحلال الأنودي لقطب الزنك أو الحديد, و على عكس المتوقع كان الترسيب أحسن مع الحديد مقارنة بالزنك.

يبقى البحث العلمي في مجال معالجة الكبريتيد كهروكيميائيا مفتوحا من خلال عدة آفاق نذكر منها :

- البحث في مواد الأقطاب بهدف صنع قطب يعطي نسبة أكسدة عالية و في نفس الوقت منخفض أو متوسط الثمن.
- تطبيق كهروترسيب الكبريتيد بالحديد الذي له ثمن منخفض في معالجة مياه صرف المدابغ .
- بطــارية نزع التلــــوث (batterie de dépollution)) التي تعتمد فكرة تفاعل (أكسدة) الكبريتيد في القسم الأنودي من البطارية وفي القسم الكاتودي يحدث ارجاع لمؤكسد مثل Fe^{3+}, وبالتالي البطارية تنزع الملوث وتنتج الطاقة الكهربائية.

مراجع ببليوغرافية

الفصــــــــــل الأول (I)

[I.1] A. Anglada et al, Contributions of electrochemical oxidation to waste – water treatment : fundamentals and review of applications, J Chem Technol Biotechnol, 2009, 84, 1747-1755.

[I.2] M. BENNAJAH, Thèse de docteur, Traitement des rejets industriels liquides par électrocoagulation / électroflottation en réacteur airlift, Institut national polytechnique de Toulouse, 2002.

[I.3] S. SAYHO, Thèse de docteur, Application de l'électrochimie aux traitements des eaux : Etude d'électrodes et faisabilité d'un procédé de récupération du Cr VI par électrodialyse – électrolyse, Université Paris 6, 1989.

[I.4] Elodie SINGLANDE, Thèse de docteur, Procédés intègres couplant l'électrodialyse et le traitement biologique : Influence de la composition ionique et application au traitement des effluents salins, Université Paul Sabatier, Tououse III, 2006.

[I.5] V.JACQET VIOLLEAU,Thèse de docteur, Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant : Application au Lactoserm, Institut national polytechnique, Toulouse, 1999.

[I.6] J. Grimm, D. Bessarabov, R. Sanderson, Review of Electro-assisted methods for water purification, Desalination,1998, 115, 285-294.

[I.7] Rajeshwar K, Ibanez J, Fundamentals and Applications in Pollution abatement, Environmental Electrochemistry , Academic Press, 1997.

[I.8] Saracco G, Solarino L , Aigotti R, Specchia V, Maja M, Electrochimical Oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentration, Electrochemica acta , 2000,46, 373-800.

[I.9] Saracco G, Solarino L , Aigotti R, Specchia V, Maja M, Electrolytic abatement of biorefractory organics by combining bulk and electrode oxidation processes, Chemical Eng. Science, 2001, 56, 1571-1578.

[I.10] Matthew A. Tarr, Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants : Environmental and industrial applications, Taylor et Francis e-Library, 2005.

[I.11] Mui Do Ttong, Thèse de maitrise, Mise au point du fonctionnent d'un réacteur pilote à anode en lit fluidisé pour les traitements des effluents industriels par l'oxydation électrochimique, Université de Moncton, 1999

[I.12] P. CHEVALIER, Métaux du groupe platine, Annuaire des minéraux du Canada, 2004.

[I.13] Polcaro A.M., On the performance of Ti/SnO_2 and Ti/PbO_2 anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment, Journal of applied electrochemistry, 1999, 29, 147–51.

[I.14] Cossu, Polcaro, Electrochemical treatment of landfill leachate : oxidation at Ti/PbO_2 and Ti/SnO_2 Anodes, Environnemental Sciences Technology 1998, 32, 3570-3573.

[I.15] C. Seignez, C. Pulgarin, P. Péringer, C. Comninellis, E. Plattner, Dégradation des polluants organiques industriels Traitements électrochimique, biologique, et leur couplage, Swiss Chem., 1992, 14, 1, 25-30.

[I.16] Kots, Stucki, Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part I: Physical and electrochemical properties of SnO_2 anodes, J. of Applied Electrochemistry, 1991, 21, 14-20.

[I.17] Foti, Gandini, Comninellis, Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO_2 and synthetic diamond anodes, Electrochemical and Solid-State Letters, 1999, 2, 5, 228-230.

[I.18] Iniesta, Michaud, Comninellis, Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode, Electrochemica Acta, 2001, 46, 3573-3578.

[I.19] Correa-Lozano B., Comninellis Ch., De Battisti A., Electrochemical properties of Ti/SnO_2-Sb_2O5 electrodes prepared by the spray pyrolysis technique,Journal of aplied electrochemistry 1996,26,683-688.

[I.20] Do J-S. and Yeh W-C., In situ degradation of formaldehyde with electrogenerated hypochlorite ion, J Applied Electrochemistry, 1995,25, 483-489.

[I.21] Esplugas S., Rodriguez M., Comparaison of differnt advanced oxidation processes for phenol degradation, Water research, 2002, 36, 1034-1042.

[I.22] Fletcher, Indirect oxidations using electrogenerated hydrogen peroxide, Acta Chemica Scandinavica, 1999, 53, 745-750.

[I.23] Bard A.J., Faulkner L.R., Electrochimie: Principes, méthodes et applications, Masson, 1983.

[I.24] Genders J.D., Weinberg N.L., Electrochemistry for a cleaner environment, The Electrosynthesis Company Inc., 1992.

[I.25] Derek, Pletcher, A First Course in electrode Processes, The Electrochemical Consultancy, 1991.

[I.26] Leroy C., Elaboration d'anodes en composite pour des applications en milieu sulfurique ou chlorhydrique, Thèse UCL, Unité des Procédés, 1996.

الفصـــــــــل الثاني (II)

[II.1] Y.S. Su et al , Amplified potentiometric determination of pk00, pk0, pk1, pk2 of hydrogen sulfides with Ag2 S I.S.E ,Talanta,1997,4, 1757-1763.

[II.2] Laura Sigg, Chimie des milieux aquatique : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement, DUNOD , 2000.

[II.3] G.Charlot, les réactions chimiques en solution aqueuse : caractérisation des ions, masson, 1983.

[II.4] David harvey, Modern Analytical chemistry , Mc Grow-Hill, Californie, 1999.

[II.5] V. ALEXEEV, Analyse qualitative, Mir, 1980.

[II.6] Brad Miller, Aicheng Chen, Effect of concentration and temperature on electrochemical oscillations during sulfide oxidation on Ti /Ta_2 O_5 – IrO electrodes, Electrochemica Acta ,2005, 50, 2203-221.

[II.7] B. Trémilion, Electrochimie analytique et réactions en solution : Tome1 : réactions en solution, Masson, Paris, 1983.

[II.8] Pourbaix M., Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier- Villars&Cie Editeur Paris, 1963.

[II.9] G.H.KELSALL, I.THOMPSON, Redox chemistry of H_2S oxidation by the British Gas Stretford Process, Part II : Electrochemical behaviour of aqueous hydrosulphide (HS^-) solutions, Journal of applied electrochemistry, 1993, 23,287-295.

[II.10] A.Briceno, S.Chander, Oxidation of hydrosulphide ions on gold, part II : Characterization of gold/ aqueous hydrosulphide solution interface, Journal of applied electrochemistry,1990, 20, 512-517.

[II.11] Elvivra Bura- Nakic et al, Electrochemical nanogravimetric studies of sulfur/ sulfide redox processes on gold surface, J solid state electrochem, 2009, 13, 1935-1944.

[II.12] Brad Miller, Aicheng Chen , Oscillatory instabilities during the electrochemical oxidation of sulfide on a Pt electrode, Journal of electro-analytical chemistry,2006, 588, 314-323.

[II.13] F.M.Al Karafi et al, Electrochemical oxidation of sulfide ions on platinum electrodes, Modern applied science,2010, vol.4, No.3.

[II.14] G.H.KELSALL, I.THOMPSON, Redox chemistry of H_2S oxidation by the British Gas Stretford Process, Part I : Thermodynamic of sulfur – water systems at 298 K, Journal of applied electrochemistry, 1993, 23,279-286.

[II.15] Danielle CACHAU-HERREILLAT, Des expériences de la famille acide-base : Comment réussir, exploiter et commenter 40 manipulation de chimie, De Boeck et Larcier s.a .,2002 .

[II.16] DEGREMONT SA , Mémento technique de l’eau, Dégrémont (Rueil-Malmaison), 1978 .

[II.17] Levent Atlas, Hanife Büyükgüngör, Sulfide removal in petroleum refinery waste water by chemical precipitation, 2008, 153, 462- 469.